Das chemische Gleichgewicht

von

Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure mit Dikaliumtartrat

als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz

nebst einem Anhang:

Geschmack und Stärke der Säuren.

Ernst Bohnen
Zahnarzt.

Das chemische Gleichgewicht

von

Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure mit Dikaliumtartrat

als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz

nebst einem Anhang:

Geschmack und Stärke der Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät, Sektion II

der

Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt am 17. Dezember 1918

von

ERNST BOHNEN

Zahnarzt.

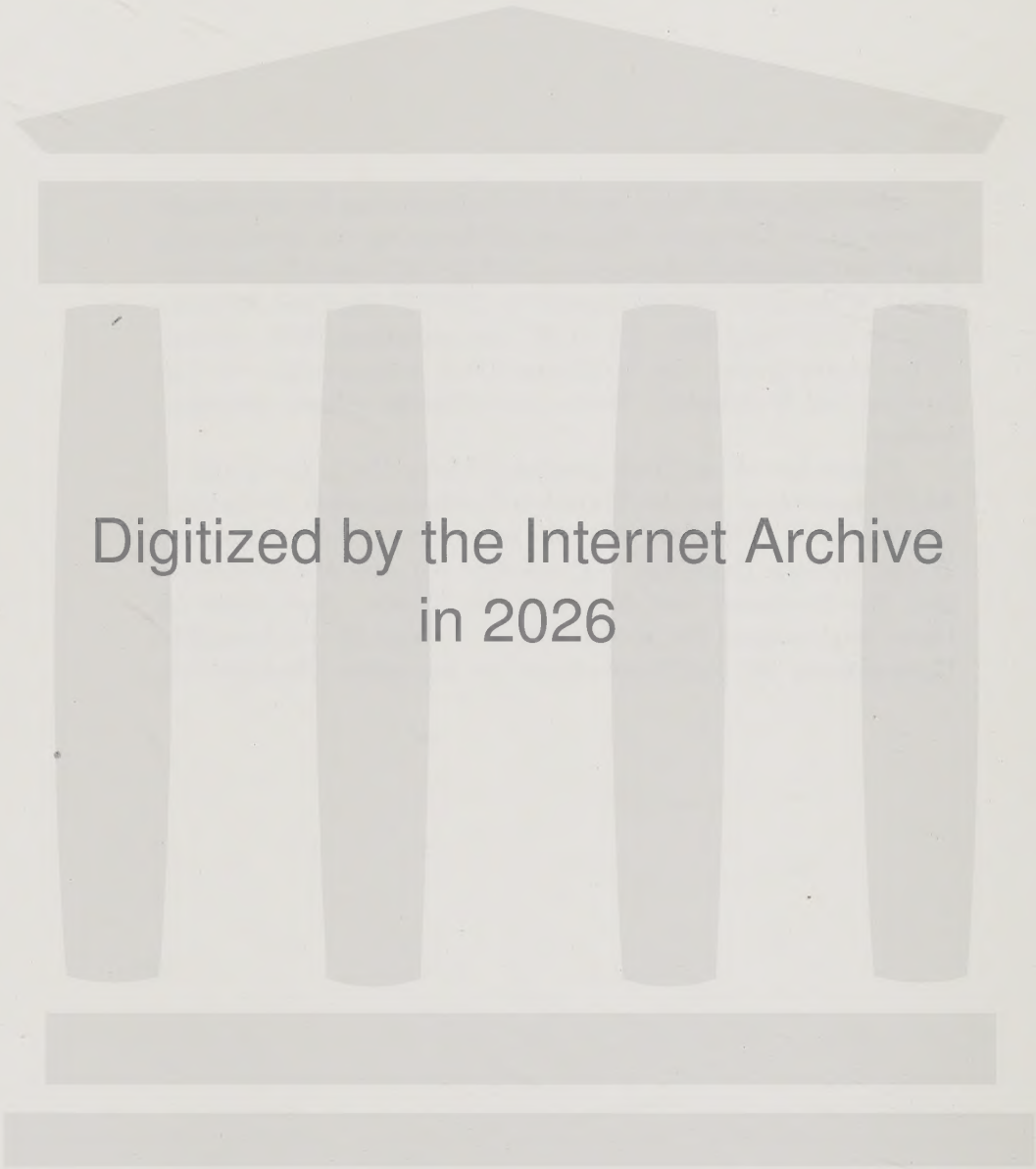
MÜNCHEN 1919

Bickel Söhne (G. Zeitler & H. Müller), München, Lindwurmstraße 30

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München auf Anregung und unter Leitung des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. phil. et med. Theodor Paul in der Zeit vom Wintersemester 1916/17 bis Ende Sommersemester 1918 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer den herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse und Wohlwollen, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte.

Ferner bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Dr. L. Grünhut, Abteilungsvorstand an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München, für die mir stets in liebenswürdigster Weise erteilten Ratschläge, insbesondere bei den Untersuchungen über den Geschmack und die Stärke der Säuren. Auch danke ich Herrn Regierungsrat Dr. F. Auerbach in Berlin für die freundliche Unterstützung bei den Berechnungen der chemischen Gleichgewichte.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547407_0067

I. Einleitung.

1. Begriff des Säuregrades des Weines.

Der Wein stellt im wesentlichen eine wässerig-alkoholische Lösung von Säuren und Salzen, sowie von Glyzerin, Invertzucker, Farb- und Bukettstoffen und sogenannten Extraktivstoffen dar. Von den anorganischen Säuren kommen hauptsächlich die Phosphorsäure und Schwefelsäure, von den organischen Säuren die Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und die komplexe schweflige Säure, die bei der Schwefelung des Weines entsteht, in Betracht. Von Salzen spielen im wesentlichen die Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze der genannten Säuren eine Rolle. Der saure Geschmack des Weines wird in erster Linie durch die organischen Säuren bestimmt, und deshalb ist die Säurefrage von ausschlaggebender Bedeutung für die Beurteilung des Weines.

Die Bestimmung des Säuregehaltes, d. h. der Menge der freien Säure (Gesamtsäure) des Weines geschieht im allgemeinen in der Weise, daß man den durch Erhitzen von Kohlensäure befreiten Wein mit einer Lauge titriert bis blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, die sogenannte »Tüpfelmethode«. Der Verbrauch an Lauge (ccm) wird dann auf Weinsäure umgerechnet und zwar derart, daß man angibt, wieviel Gramm Weinsäure in 100 ccm Wein enthalten sind, neuerdings erfolgt diese Angabe auch in »Gramm Weinsäure in 1 Liter« Wein (»promille«). Dabei wurde allgemein angenommen, daß der Säuregehalt ein Maßstab für den sauren Geschmack des Weines sei.

In neuerer Zeit stellte sich nun aber heraus, daß der durch Titration ermittelte Säuregehalt den Säurecharakter des Weines nur mangelhaft zum Ausdruck bringt, vielfach sogar in direktem Widerspruch mit dessen saurem Geschmack steht. So berichten Th. Paul und Ad. Günther[1]), daß der Wein beim Abscheiden von Weinstein (d. i. Monokaliumtartrat) saurer wird, trotzdem ein sauer schmeckender Körper (Weinstein) abgeschieden wird, und die titrierbare Säure geringer geworden ist. Auch C. von der Heide und W. I. Baragiola[2]) machten die überraschende Feststellung, daß von zwei Weinen, von denen der eine einen höheren Gehalt an titrierbarer Säure (9,5 g/L) aufwies als der andere (7,7 g/L), dennoch der letztere bedeutend saurer schmeckte als der mit dem höheren Gehalt an titrierbarer Säure. Aus diesen beiden Beispielen geht zweifellos hervor, daß die Menge der titrierbaren Säure, der Säuregehalt, nicht identisch sein kann mit dem sauren Geschmack. Darauf deutet auch die verhältnismäßig geringe Abnahme des Säuregrades beim Verdünnen des Weines mit Wasser.

Die Ursache für diese Erscheinungen ist einmal darin zu suchen, daß die im Wein enthaltenen Säuren verschieden sauer sind und verschieden sauer schmecken, so wird bei der Methode der Bestimmung der »freien Säure« z. B. die Essigsäure in derselben Weise beurteilt, wie die bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen etwa achtmal stärkere Weinsäure. Sodann ist aber auch gar keine Rücksicht genommen auf die Rückdrängung der Dissociation der Säuren durch ihre Salze und die gegenseitige Beeinflussung der Säuren.

Das Wesen einer Säure ist durch die Theorie von der elektrolytischen Dissociation ein fest umschriebener Begriff geworden: eine Säure ist hiernach eine chemische Verbindung, die in wässeriger Lösung Wasserstoff-Ionen ($H^{\cdot}$-Ionen) abspaltet, doch hatte die Weinchemie von dieser Feststellung bisher keinen Gebrauch gemacht. Grundlegende Arbeiten von Th. Paul und Ad. Günther über die Säurefrage des Weines[1]) führten erst zu der Erkenntnis, daß es bei der Beurteilung des Säurecharakters des Weines tatsächlich weniger auf die durch Titration festzustellende Säuremenge, als vielmehr auf den Säuregrad ankommt, nach Th. Paul und Ad. Günther ist dieser Säuregrad identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoff-Ionen ($H^{\cdot}$-Ionen). Und so haben die genannten

[1]) Th. Paul und Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, 29, 1, S. 45 (1908).

[2]) C. von der Heide und W. I. Baragiola, Der Unterschied zwischen Säuregehalt und Säuregrad des Weines, dargelegt an zwei praktischen Beispielen, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 53. Jahrg., Heft 4 und 5, S. 249.

[1]) Ausführliches siehe in:

Th. Paul und Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, 23, 1 bis 72 (1905).

Dieselben, Der Säuregrad verschiedener deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Salzen, ebenda, 29, 1 bis 53 (1908).

Th. Paul, Physikalische Chemie der Lebensmittel, 1. Abhandlung: Der Säuregrad des Weines, Zeitschrift für Elektochemie, 21, 80 (1915).

Derselbe, Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 49,2124 bis 2137 (1916).

Forscher für den Säuregrad des Weines folgende Definition vorgeschlagen, die auch in der vorliegenden Arbeit gilt:

»Der Säuregrad eines Weines ist die Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm-Ion (mg-Ion) Wasserstoff-Ion ($H^{\cdot}$) in 1 Liter Wein enthalten ist.«

2. Frühere Versuche über das Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat.

Nach obigen Ausführungen kommt es zur Verbesserung von Weinen, die in schlechten Jahren zu viel Säure enthalten, augenscheinlich nicht so sehr auf eine Verminderung des Säuregehaltes wie auf eine Herabsetzung der den sauren Geschmack bedingenden $H^{\cdot}$-Ionen an. Zur Entsäuerung von Weinen wurden bisher in Deutschland im wesentlichen zwei Methoden angewendet: die Zuckerung und die Entsäuerung mit reinem, gefälltem kohlensaurem Kalk, die man neuerdings durch eine bewußte Förderung des biologischen Säurerückganges zu unterstützen sucht. Die Zuckerung, bei der eine Volumenvermehrung des Weines stattfindet, was für die Praxis nicht ohne geringe Bedeutung ist, reicht in manchen Fällen zu einer genügenden Herabsetzung der Säure nicht aus, auch stellt die für die Zuckerung der Weine erforderliche Zuckermenge bei der gegenwärtigen Zuckerknappheit eine nicht geringe Belastung der zur Verfügung stehenden Zuckervorräte dar.

Die Entsäuerung mit kohlensaurem Kalk bedeutet nach Th. Paul[1]) keinen einfachen Neutralisationsvorgang, sondern sie hat eine weitgehende Veränderung der Konstitution des Weines und eine erhebliche Verschiebung der chemischen Gleichgewichte zur Folge. Nach den Beobachtungen von Th. Paul und Ad. Günther läßt sich der Säuregrad des Weines durch Hinzufügen von weinsauren Salzen erheblich herabsetzen, was auf der Rückdrängung der Dissociation der Weinsäure durch die gleichionigen Salze beruht. Hierfür ist es gleichgültig, ob man ein neutrales oder ein saures Salz, z. B. Weinstein, anwendet, als besonders geeignet erwies sich das Dikaliumtartrat, weil damit eine Abscheidung von Weinstein verbunden ist, und so daneben auch eine direkte Verminderung der titrierbaren Säure herbeigeführt wird. Der Vorgang der Weinsteinabscheidung spielt sich dabei im allgemeinen nach folgender Reaktionsgleichung ab:

$K_2C_4H_4O_6 + H_2C_4H_4O_6 = 2KHC_4H_4O_6$ (vgl. auch Seite 6). Th. Paul hat nun in seiner Arbeit: »Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz«[2]) Untersuchungen über die Verwendbarkeit dieses Salzes angestellt. Das Dikaliumtartrat wurde bereits von Justus von Liebig[1]) für die Entsäuerung des Weines in Vorschlag gebracht, bisher aber in der Praxis nicht angewendet, wenigstens nicht in Deutschland.

Th. Paul nahm die Versuche zur Feststellung des Gleichgewichtes zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat an einer 10promilligen wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) Weinsäurelösung vor und zwar in Form der sogenannten »stufenweisen« Entsäuerung, die Konzentration der einzelnen Stoffe wurde also möglichst den praktischen Verhältnissen angepaßt. Die wesentlichsten Ergebnisse der Untersuchungen von Th. Paul lauten:

1. Da der Säuregrad eines Weines identisch ist mit seinem Gehalt an Wasserstoff-Ionen und die Stärke des saueren Geschmackes in erster Linie hiervon abhängt, so bezweckt die Entsäuerung mit Dikaliumtartrat eine Verminderung der Wasserstoff-Ionen.

2. Bei der stufenweisen Entsäuerung von Weinsäurelösungen durch Dikaliumtartrat ist der Rückgang des Säuregrades im Anfang erheblich größer als später. Der Gehalt an titrierbarer Säure bleibt dagegen bis zur Abscheidung von Weinstein gleich und nimmt dann proportional dem zugesetzten Dikaliumtartrat und dem sich abscheidenden Weinstein ab.

3. Die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat bietet folgende Vorteile:

a) Es gelangen keine fremdartigen Stoffe in den Wein, da Kalium- und Weinsäure-Ionen bereits in jedem Wein vorhanden sind.

b) Das zugefügte Salz wird größtenteils in Form von Weinstein wieder abgeschieden, sodaß der Gehalt des Weines an Extrakt und an Asche im allgemeinen nicht wesentlich vermehrt wird.

c) Die Entsäuerung mit Dikaliumtartrat bedeutet keinen so tiefen Eingriff in die Konstitution des Weines wie die Entsäuerung mit kohlensauerem Kalk.

3. Zweck der vorliegenden Arbeit.

Da der Wein außer Weinsäure noch andere schwächere Säuren, besonders Äpfelsäure und Milchsäure, in wesentlichen Mengen enthält, so erscheinen die Ergebnisse der Entsäuerungsversuche an der 10promilligen Weinsäurelösung nicht ohne weiteres auf den Wein anwendbar, es bedarf vielmehr einer Berücksichtigung der erwähnten Faktoren, um ein abschließendes Urteil über die Verwendbarkeit dieses Entsäuerungsverfahrens in der Praxis fällen zu können. Es ist daher in erster Linie der Zweck der vorliegenden Arbeit, die ich auf Veranlassung von

[1]) Th. Paul, Physikalische Chemie der Lebensmittel, 2. Abhandlung: Die Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk (Chaptalisieren), Zeitschr. für Elektroch. 21, 542 (1915).

[2]) Zeitschr. für Elektroch., 23, Seite 65 bis 86 (1917).

[1]) J. v. Liebig, Ein Mittel zur Entsäuerung alter abgelagerter Rheinweine, Annal. der Chemie und Pharmacie, 65, 352 (1848).

Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Th. Paul ausgeführt habe, das chemische Gleichgewicht von Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure einerseits und Dikaliumtartrat andererseits als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz zu erforschen. Gleichzeitig wurde noch eine weitere Anpassung an die tatsächlichen Verhältnisse im Wein angestrebt, die von Th. Paul benutzte Versuchslösung einer 10promilligen Weinsäurelösung entspricht zwar dem durchschnittlichen Gesamt-Säuregehalt des Weines, als Weinsäure berechnet, aber nicht dem Gehalt des Weines an Gesamt-Weinsäure, der im Durchschnitt nur etwa 3 g in 1 Liter beträgt. Es wurde daher zunächst eine 3promillige Weinsäurelösung entsäuert, sodann Mischungen von Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure, die dem Durchschnittsgehalt des Weines an diesen Säuren entsprachen, dabei wurden für bestimmte Mengen Weinsäure die diesen äquivalente Mengen Äpfelsäure oder Milchsäure verwendet. Im Verlaufe meiner Untersuchungen haben sich dann noch Fragen über das physikalisch-chemische Verhalten der Milchsäure in wässeriger Lösung und über Geschmack und Stärke der Säuren ergeben, deren Klärung wünschenswert erschien. Ich teile daher die Arbeit in folgende Hauptabschnitte ein:

I. Einleitung.
II. Gleichgewichtsversuche zwischen Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure mit Dikaliumtartrat:
   a) 3 ‰ Weinsäure in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.
   b) 3 ‰ Weinsäure + 6,2533 ‰ Äpfelsäure in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.
   c) 3 ‰ Weinsäure + 4,2 ‰ Milchsäure in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.
   d) 3 ‰ Weinsäure + 3,1266 ‰ Äpfelsäure + 2,1 ‰ Milchsäure in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.
   e) 4,467 ‰ Äpfelsäure + 3 ‰ Milchsäure in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.
III. Das physikalisch-chemische Verhalten von Milchsäure in wässeriger Lösung.
IV. Geschmack und Stärke der Säuren.

II. Gleichgewichtsversuche zwischen Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure mit Dikaliumtartrat.

a) Versuchsanordnung.

1. Präparate und Apparate.

Für die Ausführung der Gleichgewichtsversuche war die Reinheit der verwendeten Präparate von besonderer Wichtigkeit. Es wurden deshalb die reinsten Präparate von Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Dikaliumtartrat von den Firmen E. Merck und C. A. F. Kahlbaum bezogen und zur Kontrolle Gehaltsbestimmungen vorgenommen, die keine nennenswerten Abweichungen von den theoretischen Werten ergaben. Von der Milchsäure wurde, außer von den genannten Firmen, noch eine von den Chemischen Werken vormals Dr. Heinrich Byk, Zweigniederlassung Biebrich a. Rhein, verwendet, jede dieser Milchsäuren wurde einer Gehaltsbestimmung nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, V. Auflage (D. A. B. V.), unterworfen. Der Durchschnittsgehalt betrug ca. 73 % freie Milchsäure und ca. 17 % Anhydride, als Milchsäure berechnet, der Gesamtgehalt an Milchsäure, — in der Arbeit kurz als »Gesamtwert« bezeichnet —, also ca. 90 %. Die genaueren Werte für den Gehalt sind bei der jeweiligen Verwendung angegeben.

Besondere Sorgfalt, schon im Hinblick auf die vorgenommenen Leitfähigkeitsmessungen, wurde ferner auf die Reinheit des für die Herstellung der Lösungen benutzten, kohlensäurefreien Wassers, des sogenannten Leitfähigkeitswassers, verwendet, daß nach dem von Th. Paul angegebenen Wasserreinigungsverfahren[1]) gewonnen wurde. Auf diese Weise gelang es ein Wasser zu erhalten, dessen spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa$) im Durchschnitt nur $0,5 \cdot 10^{-6}$ betrug. — Über die wichtigsten Eigenschaften des bei den Gleichgewichtsversuchen teils als Bodenkörper auftretenden, teils in Lösung befindlichen Weinsteins, verweise ich auf die Arbeit von Th. Paul.[2]) Hier sei nur erwähnt, daß das Löslichkeitsprodukt (Lp) dieses Salzes ($Lp = [K^{\cdot}] \cdot [HC_4H_4O_6']$) beträgt bei + 18°:

$Lp = 3,8 \cdot 10^{-4}$ für wässerige Lösungen und
$Lp = 1,3 \cdot 10^{-4}$ für wässerig-alkoholische Lösung
(80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung.)

Um einen weiteren Aufschluß über die einzelnen Ionenarten zu erhalten, wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, dazu wurde das Leitfähigkeitsgefäß[3]), wie es Sv. Arrhenius angegeben, benutzt, in Verbindung mit Wheatstonescher Brücke, Hörtelephon und Wechselstrom.[3])

---

[1]) Th. Paul, Apparate zur Herstellung und Aufbewahrung von reinem Wasser in größerer Menge, Zeitschrift f. Elektrochemie, 20, 179 (1914).

[2]) Derselbe, Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz; Z. f. Elektochem., 23, S. 67 bis 69 (1917).

[3]) Ausführliches über Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitsgefäße, vergl. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. (1916), eine Abbildung des Leitfähigkeitsgefäßes von Sv. Arrhenius findet sich dort auf Seite 16, Fig. 6.

Die Bestimmung des Säuregrades, der Wasserstoffionen-Konzentration, erfolgte durch die Zuckerinversionsmethode; zu den Inversionsversuchen wurde der von Th. Paul konstruierte Thermostat[1]) verwendet, der eine rasche und ununterbrochene Polarisation gestattet. Die Inversionsflüssigkeit ist dabei in eine Quarzglas- oder Silberröhre eingeschlossen; die Inversionstemperatur betrug, je nach der zu erwartenden schnelleren oder langsameren Drehung, + 80° oder +90°. Kurze Angabe der Versuchsanordnung für die Zuckerinversion, wie über die Zusammensetzung der Versuchsflüssigkeiten befindet sich auch am Kopf der Tabellen, in denen die Versuchsergebnisse enthalten sind, also z. B. auf den Tabellen 1 und 7, 10 und 14, usw.

2. Beschreibung eines Versuches.

Wie bereits erwähnt, wurde bei diesen Entsäuerungsversuchen eine möglichst weitgehende Anpassung an die tatsächlich im Wein vorliegenden Verhältnisse, besonders in Bezug auf die Konzentration der wichtigsten Säuren, angestrebt. Der Gehalt des Weines an Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet, schwankt etwa zwischen 4 bis 14 g in 1 Liter; an Gesamt-Weinsäure haben wir zwischen 0,4 bis 5,6 g in 1 Liter; Äpfelsäure kann bis zu 8 g, Milchsäure bis zu 5 g in 1 Liter vertreten sein. Bernsteinsäure und Essigsäure fallen im Vergleich zu den genannten Säuren nur wenig ins Gewicht. Der Alkoholgehalt des Weines beträgt im Durchschnitt 80 g in 1 Liter. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen nahm ich zunächst die Entsäuerung einer wässerigen Weinsäurelösung vor, die in 1 Liter 3 g Weinsäure enthielt; diese wurde »stufenweise« mit Dikaliumtartratlösung versetzt, und das Reaktionsgemisch bis zur Erreichung des Gleichgewichtes im Thermostaten bei + 18° in drehender Bewegung gehalten. Dabei war das Reaktionsgemisch in kleine Kölbchen aus Jenaerglas eingeschlossen, die bei + 18° geeicht waren und bis zur Marke gerade 367,15 ccm faßten. Die Rotationsdauer betrug durchschnittlich 2 Tage. Der Zusatz der Dikaliumtartratlösung war bei den einzelnen 10 Entsäuerungsstufen so bemessen, daß er jeweils 1, 2, 3 . . . . . bis 10 g Weinsäure entsprach, d. h. neutralisierte; Stufe 0 stellte dagegen die reine Säurelösung dar. Nach zweitägigem Einwirken wurde der ausgeschiedene Weinstein im Goochschen Tiegel abfiltriert und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen. Vom Filtrat wurde nach der Zuckerinversionsmethode die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bestimmt und die elektrische Leitfähigkeit bei + 18°. Diese Versuchsanordnung war für sämtliche Gleichgewichtsversuche dieselbe, es änderte lediglich die Zusammensetzung der einzelnen Gemische, worüber ich noch einiges sagen möchte. Die 3 promillige wässerig-alkoholische Weinsäurelösung unterschied sich von der 3 promilligen wässerigen Weinsäurelösung nur durch den Gehalt von 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung; dies gilt natürlich auch für alle anderen wässerig-alkoholischen Gemische gegenüber den wässerigen. — Nachdem die Versuchsergebnisse an 3 promilliger Weinsäurelösung vorlagen, wurde diese nun zunächst mit Äpfelsäure kombiniert und zwar derart, daß z. B. 7 g Weinsäure durch Äpfelsäure im Äquivalentverhältnis ersetzt wurden, d. i = 6,2533 g, und so besteht das erste zu entsäuernde Gemisch aus 3 g Weinsäure + 6,2533 g Äpfelsäure, in der titrierbaren Acidität = 10 g Weinsäure in 1 Liter Lösung. In analoger Weise wurden die übrigen Säuregemische hergestellt: es entsprachen 3,5 g Weinsäure = 4,2 g Milchsäure, daher das zweite Gemisch: 3 g Weinsäure + 4,2 g Milchsäure, in der titrierbaren Acidität = 6,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung. Das dritte Säuregemisch zeigt die Vereinigung der drei Säuren: Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure; es wurden 3,5 g Weinsäure = 3,1266 g Äpfelsäure und 1,75 g Weinsäure = 2,1 g Milchsäure gesetzt, und somit ergibt sich die Zusammensetzung: 3 g Weinsäure + 3,1266 g Äpfelsäure + 2,1 g Milchsäure, in der titrierbaren Acidität = 8,25 g Weinsäure. Schließlich wurden noch Äpfelsäure und Milchsäure gemischt und zwar 4,467 g Äpfeläure (= 5 g Weinsäure) und 3 g Milchsäure (= 2,5 g Weinsäure), in der titrierbaren Acidität = 7,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung.

Bei der Herstellung dieser verschiedenen Gemische mußte bei den milchsäurehaltigen auf die Anhydride der Milchsäure Rücksicht genommen werden; es wurde der Gehalt der Milchsäure im Gesamtwert, d. h. freie Milchsäure + Anhydride, angenommen, wenigstens für die wässerigen Lösungen. Für die wässerig-alkoholischen Lösungen wurde eine anhydridfreie Milchsäure benutzt, über deren Herstellung und Eigenschaften ich im III. Hauptteil dieser Arbeit: »Physikalisch-chemisches Verhalten von Milchsäure in wässeriger Lösung« eingehender berichten werde.

b) Versuchsergebnisse.

1. 3 promillige wässerige Weinsäurelösung.

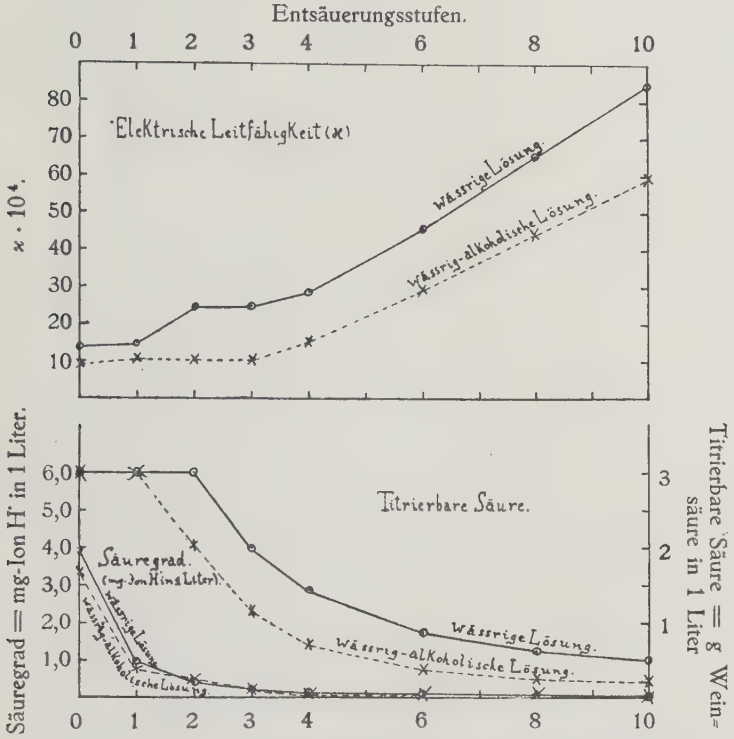
Für die Entsäuerung einer Weinsäurelösung mit Dikaliumtartrat kommt in erster Linie das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat in Betracht.[1]) Die Einwirkung dieses Salzes auf die Weinsäure geht zwar im allgemeinen nach der auf Seite 4 gegebenen Reaktionsgleichung vor sich, wobei sich das Monokaliumtartrat nach Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes aus der Lösung ausscheidet; doch

[1]) Th. Paul, Thermostat zur Polarisation insbesondere während der Zuckerinversion bei höheren Temperaturen; Z. f. physik. Chemie, 91, 745 (1916).

[1]) Th. Paul, Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz, Z. f. Elektroch. Bd. 23, S. 69/70 (1917).

gestaltet sich die Verminderung der H'-Ionen in der Lösung, auf die es hier ankommt, bei Zusatz steigernder Mengen von Dikaliumtartrat wesentlich verwickelter, zumal der Zusatz von Dikaliumtartrat nicht nur bis zur Zusammensetzung des Weinsteins, sondern darüber hinaus erfolgt (von Stufe 3 an). — Die Versuchsergebnisse an 3promilliger Weinsäurelösung, (über die Versuchsergebnisse von Th. Paul an 10promilliger Weinsäurelösung vgl. Seite 4), sind in Tabelle 1 enthalten und in Figur 1 (»wässerige Lösung«) im Schaubilde wiedergegeben.

Figur 1.



Entsäuerungsstufen = g Weinsäure, denen das jeweils zugesetzte Dikaliumtartrat äquivalent ist.

Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) 3promilligen Weinsäurelösung = 3 g Weinsäure in 1 Liter Lösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Der Verlauf der Kurve für den Säuregrad zeigt, wie bei der 10promilligen Weinsäurelösung, daß dieser am Anfang bis zum Beginn der Weinsteinausscheidung eine sehr starke Abnahme erfährt, sodann aber gleichmäßig und langsam abnimmt. Th. Paul[1]) gibt dafür folgende Erklärung: »Durch das Hinzufügen des Dikaliumtartrates zur Weinsäurelösung wird die anfänglich geringe Konzentration der darin befindlichen $C_4H_4O_6''$-Ionen sehr stark vermehrt, sodaß nach der Gleichung: $[H^{\cdot}] \cdot [C_4H_4O_6''] = k_2 \cdot [HC_4H_4O_6']$ eine Überführung in $HC_4H_4O_6'$-Ionen erfolgen muß. Hierbei findet ein Verbrauch von H'-Ionen statt. Sie werden zwar infolge des nach der Gleichung:

$$[H^{\cdot}] \cdot [HC_4H_4O_6'] = k_1 \cdot [H_2C_4H_4O_6]$$

bestehenden Gleichgewichtes durch die Ionisation von nicht dissoziierten Weinsäuremolekeln neu gebildet, diese Neubildung wird aber infolge der Anreicherung der Lösung an $HC_4H_4O_6'$-Ionen gehemmt, sodaß mehr H'-Ionen verschwinden als hinzukommen, wodurch sich die anfangs beobachtete starke Abnahme des Säuregrades erklärt. Erst dann, wenn das Löslichkeitsprodukt des Weinsteins: $[K^{\cdot}] \cdot [HC_4H_4O_6']$ erreicht ist und infolge der Abscheidung dieses Salzes keine weitere Konzentrationsvermehrung der $HC_4H_4O_6'$-Ionen stattfindet, geht die Abnahme des Säuregrades der Lösung stetig vor sich.«

Die Kurve, die den Gehalt der Lösung an »Titrierbarer Säure« wiedergibt verläuft völlig anders. Solange kein Weinstein ausgeschieden wird, findet auch keine Abnahme der titrierbaren Säure statt, dann erfolgt eine stetige Abnahme, die dem zugesetzten Dikaliumtartrat proportional verläuft. — Es sei hier jedoch gleich darauf hingewiesen, daß bei den Entsäuerungsversuchen mit 3promilliger Weinsäurelösung der Zusatz des Dikaliumtartrates nicht nur bis zur Zusammensetzung des Weinsteins (Stufe 3) getrieben ist, sondern darüber hinaus fortgesetzt wurde, was natürlich für die Gleichgewichte in der Lösung von großer Bedeutung ist.

Das Bild der Kurve für die »Elektrische Leitfähigkeit« zeigt diese beständig zunehmend, und von Stufe 4 an einen bedeutend steileren Anstieg der Kurve. Es spricht sich hierin wohl schon eine Wirkung der im Verhältnis zu der vorhandenen kleinen Weinsäuremenge großen Menge an zugefügtem Dikaliumtartrat aus, wie sich später zeigen wird, entspricht dies auch den Tatsachen.

Die Aufstellung der Gleichungen und ihre Berechnung.

Wie ich bereits oben erwähnt habe, ist bei diesen Versuchsreihen die Entsäuerung mit Dikaliumtartrat nicht nur bis zur Zusammensetzung des Weinsteins geführt, sondern darüber hinaus fortgesetzt. Dann sind aber die von Th. Paul[1]) für die Berechnung der Gleichgewichte bei einer 10promilligen Weinsäurelösung angewandten Formeln hier nicht ohne weiteres zu gebrauchen.

[1]) Th. Paul, Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz, Z. f. Elektroch. Bd. 23, S. 71/72 (1917).

[1]) Z. f. Elektroch. Bd. 23, S. 70/71 (1917).

Tabelle 1.

Rückgang des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Konzentration) einer 3promilligen wässerigen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die $H^{\cdot}$-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15 ccm Kölbchen g		Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Weinsäure (g) in 1 Liter		20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Weinsäure (g) in 1 Liter		Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates: mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter		Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$	
				Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte			Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 ‰ wässerige Weinsäure	—	—	—	—	—	—	8,01	3,00	3,00	23,66 } bei + 80°	166,2	3,93	3,94	13,66	13,65
		—	—	—		—		8,00	3,00		23,76 } bei + 80°		3,95		13,64	
2	1. Entsäuerungsstufe	1,0000	1	0	0	—	—	8,00	3,00	3,00	16,22		0,96	0,95	14,91	14,88
		1,0000	2	0		—		8,00	3,00		15,64		0,93		14,84	
3	2.	2,0000	1½	—	0,0016	—	2,998	8,00	3,00	2,99	7,13		0,42	0,41	24,86	24,48
		2,0000	2	0,0016		2,998		7,92	2,97		6,75		0,40		24,11	
4	3.	3,0000	2	0,905	0,909	2,017	2,013	5,31	1,99	1,99	4,16		0,24	0,24	24,91	24,60
		3,0000	2	0,913		2,008		5,27	1,98		3,95		0,23		24,26	
5	4.	4,0000	2	1,435	1,443	1,441	1,433	3,80	1,43	1,43	2,49 } bei + 90°	59,2	0,15	0,14	28,63	28,80
		4,0000	3	1,450		1,424		3,78	1,42		2,24 } bei + 90°		0,13		28,96	
6	6.	6,0000	2	1,941	1,944	0,893	0,889	2,33	0,87	0,87	1,47		0,09	0,08	45,67	45,87
		6,0000	3	1,947		0,884		2,30	0,86		1,20		0,07		46,07	
7	8.	8,0000	2	2,177	2,174	0,637	0,640	1,68	0,63	0,63	0,84		0,05	0,05	65,35	65,40
		8,0000	2	2,171		0,642		1,68	0,63		0,68		0,04		65,45	
8	10.	10,0000	2	2,279	2,276	0,525	0,526	1,39	0,52	0,52	0,38		0,02	0,02	84,17	84,08
		10,0000	2	2,273		0,527		1,36	0,51		0,37		0,02		83,98	

Aus den dort gegebenen ausführlichen Darlegungen ergibt sich folgendes:

Bezeichnet man mit a die Menge der angewandten Weinsäure, mit b die Menge des angewandten Dikaliumtartrates, mit c die Menge des ausgeschiedenen Weinsteins, ist k_1 die Konstante der Weinsäure auf der 1. Dissociationsstufe, k_2 die auf der 2. Dissociationsstufe, ist ferner:

$$h = [H^{\cdot}]$$
$$w = [H_2C_4H_4O_6]$$
$$w' = [HC_4H_4O_6']$$
$$w'' = [C_4H_4O_6'']$$
$$u = [KHC_4H_4O_6]_{gelöst,}$$

so lauteten die 5 Grundgleichungen:

$$h \cdot w' = k_1 \cdot w \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$
$$h \cdot w'' = k_2 \cdot w' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$
$$w \quad w' \quad w'' = a - b - c - u = s \quad \ldots \quad (3)$$
$$[K^{\cdot}] = 2b - c - u = d \quad \ldots \ldots \quad (4)$$
$$h + [K^{\cdot}] = 2w'' + w' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5).$$

Die Konzentrationen sämtlicher Stoffe sind dabei auf 1 Liter Lösung bezogen und in »Mol« ausgedrückt. Als Endformel für die Berechnung des Säuregrades h ergab sich aus obigen fünf Gleichungen:

$$h \quad -\frac{d+k_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{d+k_1}{2}\right)^2 + k_1 (a-b)} \quad \ldots \ldots \quad (6).$$

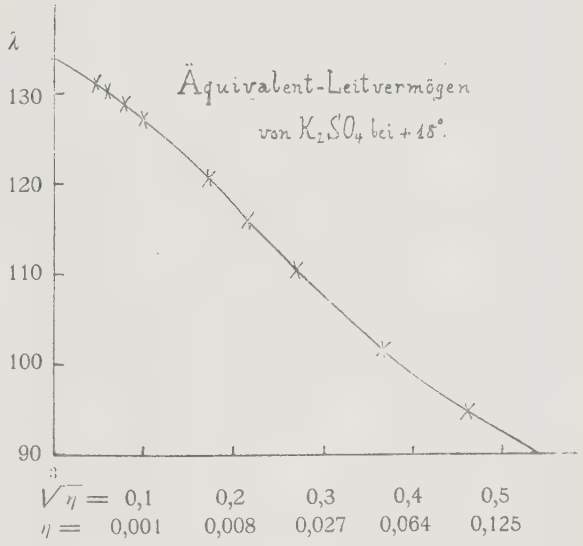
Hierbei wurden vernachlässigt: $[K_2C_4H_4O_6]$ und $[KC_4H_4O_6']$, da diese Stoffe weitgehend dissoziiert sind. Zur Vereinfachung wurde auch $w'' \frac{k_2}{h} \cdot w'$ nicht berücksichtigt, da dies im allgemeinen nicht viel ausmacht; will man es aber in Betracht ziehen, so ergab sich die genauere Näherungsgleichung:

$$h \quad -\frac{d+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{d+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1}{2}\right)^2 + \left(1+\frac{k_2}{h}\right) \cdot k_1 \cdot (a-b) + \frac{k_2}{h} \cdot k_1 \cdot s} \quad \ldots \quad (7).$$

Man setzt nun auf der rechten Seite in den Korrektionsgliedern für h zunächst den experimentell gefundenen Wert h_0 ein, wobei man als erste Näherung $h = h_1$ findet. Nach Einsetzen von $h = h_1$ findet man h_2 und so fort, bis die Unterschiede vernachlässigt werden können.

Für die Entsäuerungsstufen 4 bis 10 der 3 promilligen Weinsäurelösung ergibt sich nun, daß, da b, die Weinsäure im angewandten Dikaliumtartrat, größer als a, die als solche angewandte Weinsäure ist, (a - b) kleiner als 0 wird, und somit nach Gleichung (6) auch die Konzentration $[H^{\cdot}] = h$ negativ. Auch in der genaueren Gleichung (7) wird erst bei sehr kleinem h das letzte Glied unter der Wurzel groß genug, um das negative Glied zu überwiegen und ein positives $[H^{\cdot}]$ zu ergeben. Der Grund ist, daß die Vernachlässigung durch die Annahme vollständiger Dissociation von $K_2C_4H_4O_6$ in diesen an $C_4H_4O_6''$ reicheren Lösungen nicht mehr gerechtfertigt ist. Allerdings wäre es zu verwickelt, die stufenweise Dissociation dieses ternären Salzes in Rechnung zu ziehen, aber es soll versucht werden, unter der Annahme, daß neben $K^{\cdot}$ und $C_4H_4O_6''$ nur $K_2C_4H_4O_6$ vorhanden ist, die Konzentration dieser letzteren Molekelart zu berücksichtigen. Dabei wird der Dissociationsgrad des analogen K_2SO_4 zugrundegelegt, wie er sich aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt, und zwar nach einer bekannten Regel der Dissociationsgrad bei derjenigen Konzentration, die dem Gesamt-Kalium in der Lösung (=2b − c) entspricht, aber angewandt auf die Konzentration des $K_2C_4H_4O_6$ (undissoiciertes + dissociiertes). Um die Dissociationsgrade zu berechnen, wurden die Leitfähigkeiten von K_2SO_4 bei + 18° nach Kohlrausch und Holborn[1]) gegen $\sqrt[3]{\eta}$ graphisch zu einer Kurve ergänzt (Figur 2).

Figur 2.



Unter Annahme von λ_∞ 64,6+68,3 = 132,9[2]) wurde dann der Dissociationsgrad $\gamma \quad \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ für eine Reihe von Konzentrationen berechnet (Tabelle 2) und ebenfalls in Abhängigkeit von der Konzentration gegen η graphisch aufgetragen. (Figur 3).

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte II. Aufl., S. 167.

[2]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl., S. 214 215.

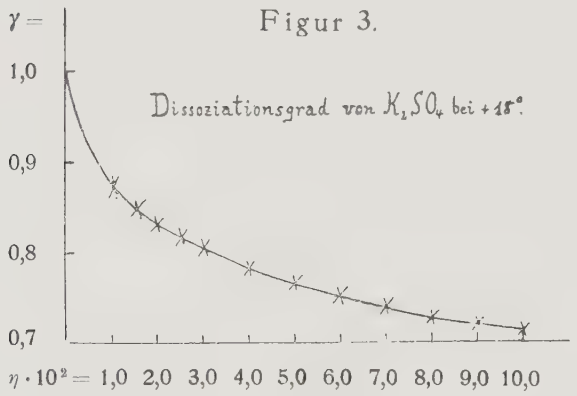
Tabelle 2.

Berechnung des Dissociationsgrades γ von K_2SO_4 bei + 18°.

Die Berechnung des Dissociationsgrades erfolgte nach der Formel: $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda\infty}$ für eine Reihe von Konzentrationen ($\eta \cdot 10^2$) $\lambda\infty = 132{,}9$.

$\eta \cdot 10^2 =$	$\lambda =$	$\gamma \cdot 10^2 =$
1,0	115,8	87,1
1,5	112,7	84,8
2,0	110,4	83,2
2,5	108,3	81,6
3,0	106,7	80,3
4,0	103,9	78,2
5,0	101,9	76,7
6,0	99,9	75,2
7,0	98,2	74,0
8,0	96,8	72,9
9,0	95,8	72,2
10,0	94,9	71,5

Figur 3.



Die Konzentration des Dikaliumtartrates, auf die der Dissociationsgrad γ anzuwenden ist, ergibt sich roh = b—a. Dabei muß allerdings vernachlässigt werden, daß auch der gelöste Weinstein durch Hydrolyse neben Weinsäure etwas Dikaliumtartrat bildet. Auf diese Weise erhält man die Konzentration des undissociierten $[K_2C_4H_4O_6]$ als $(1-\gamma)\cdot(b-a)$. Sie sei t genannt (u war die Konzentration des undissociierten $[KHC_4H_4O_6]$).

Die früheren Grundgleichungen (1—5) nehmen nunmehr folgende Form an, wobei die korrigierten Werte der früheren Ausdrücke s und d mit σ und δ bezeichnet seien:

$$\begin{aligned} h\cdot w' &= k_1\cdot w \\ h\cdot w'' &= k_2\cdot w' \\ w\quad w'-w'' &= a\cdot b-c-u-t \quad s-t \quad \sigma \\ [K^\cdot] &= 2b-c-u-2t = d-2t = \delta \quad \ldots(8) \\ h+[K^\cdot] &= 2w''+w' \end{aligned}$$

und die Näherungsgleichung (7):

$$h = -\frac{\delta+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\delta+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1}{2}\right)^2 + \left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1(\sigma-\delta)+\frac{k_2}{h}\cdot k_1\cdot\sigma}$$

Indessen ist diese Gleichung zur Ermittlung der einzelnen Konzentrationen nicht geeignet, weil der Unterschied zwischen dem negativen 2. Glied unter der Wurzel und dem positiven 3. Glied daselbst so klein ist, — soweit sich überhaupt ein Überschuß ergibt —, daß der sehr kleine Wert für h zu unsicher ist.

Man kann aber für diese Lösungen in Gleichung (5) ohne weiteres h neben $[K^\cdot]$ als Summand vernachlässigen, da h von der Größenordnung 10^{-5}, $[K^\cdot]$ von derjenigen 10^{-2} ist.

Die vier verbleibenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} h\cdot w' &= k_1\cdot w \quad \ldots \quad (9) \\ h\cdot w'' &= k_2\cdot w' \quad \ldots \quad (10) \\ w+w'+w'' &= \sigma \quad \ldots\ldots \quad (11) \\ w'+2w'' &= \delta \quad \ldots\ldots \quad (12) \end{aligned}$$

lassen sich bequem nach w′ auflösen.

Durch Division von Gl. (9) durch Gl. (10) ergibt sich:

$$\frac{w'}{w''} = \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{w}{w'}$$

$$(w')^2 = \frac{k_1}{k_2}\cdot w\cdot w''$$

Aus Gleichung (12) folgt: $w'' = \frac{1}{2}(\delta - w')$; setzt man diesen Wert in Gleichung (11) ein, so ist $2w + w' = 2\sigma - \delta$ oder $w = \frac{1}{2}(2\sigma-\delta-w')$. Diese Werte für w und w″ werden nun in die Gleichung $(w')^2 = \frac{k_1}{k_2}\cdot w\cdot w''$ eingesetzt und man erhält:

$(w')^2 = \frac{k_1}{4k_2}(2\sigma-\delta-w')(\delta-w')$. Nun sei $\frac{k_1}{4k_2} = K$, daher:

$$\begin{aligned} (w')^2 &= K(2\sigma-\delta-w')(\delta-w') \\ &= K(2\sigma-\delta).\delta - K.2\sigma.w' + K\cdot(w')^2 \end{aligned}$$

$$K\cdot(w')^2 - (w')^2 - K\cdot 2\sigma.w' + K(2\sigma-\delta).\delta = 0$$

$$(w')^2 - \frac{K}{K-1}.2\sigma.w' + \frac{K}{K-1}(2\sigma-\delta).\delta = 0$$

$$w' = \frac{K}{K-1}.\sigma - \sqrt{\left(\frac{K}{K-1}.\sigma\right)^2 - \frac{K}{K-1}.(2\sigma-\delta).\delta} \quad (13)$$

Da somit w' bekannt ist, so lassen sich w, w'' und h leicht berechnen:

$$w = \frac{1}{2}(2\sigma - \delta - w') \text{ oder } = \sigma - (w' + w'') \quad (14)$$

$$w'' = \frac{1}{2}(\delta - w') \quad (15)$$

$$h = \frac{k_1 \cdot w}{w'} = \frac{k_2 \cdot w'}{w''} \quad (16)$$

Für die Entsäuerungsstufen 4 bis 10 ist also zunächst w' zu ermitteln nach Gleichung (13), sodann w und w'' nach den Gleichungen (14) und (15) und schließlich h nach Gleichung (16). Die Berechnung von h für die Entsäuerungsstufen 1 bis 3 erfolgt nach der alten Näherungsgleichung (7).

Vergleich des beobachteten Rückganges des Säuregrades mit den berechneten Werten.

Den Berechnungen lagen folgende Werte zu Grunde:

1. $k_1 = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$ (nach W. Ostwald, P. Walden und Th. Paul).
2. $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ (nach Th. Paul).
3. Bei sämtlichen Versuchen waren in 1 Liter Lösung 3 g Weinsäure (M.G. = 150,07) enthalten daher ist $a = 1{,}999 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.
4. Der Zusatz von Dikaliumtartrat (M.G. = 235,24) zu 1 Liter Lösung war so bemessen, daß er auf den einzelnen Entsäuerungsstufen 1, 2, 3 . . . . 10 g Weinsäure entsprach. Es ist also $b = 0{,}6664$, 1,333, 1,999 . . . . $6{,}664 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.
5. Die Menge des auf den einzelnen Entsäuerungsstufen aus 1 Liter Lösung ausgeschiedenen Weinsteins c ist aus Spalte 6 der Tabelle 1 durch Umrechnung auf 1 Liter und Division mit dem Molekulargewicht 188,16 berechnet.
6. Nach Th. Paul[1]) beträgt die Konzentration des undissociierten Weinsteins u in wässeriger Lösung: $u = 0{,}260 \cdot 10^{-2}$ g-Mol/Liter für die an Weinstein gesättigten Lösungen, d. i. Stufe 2 bis 10, für Stufe 1 ist u kleiner, da diese Lösung an Weinstein noch nicht gesättigt ist, etwa im Verhältnis der Gesamtkaliumkonzentration dieser Lösung zu derjenigen der gesättigten Lösungen. Ich habe daher für die Entsäuerungsstufe 1
$$u = 0{,}130 \cdot 10^{-2} \text{ g-Mol/Liter}$$
angenommen.
7. t, der Gehalt der Lösungen an nicht dissociiertem Dikaliumtartrat, kommt nur für die Entsäuerungsstufen 4 bis 10 in Betracht, er beträgt, nach den früher angegebenen Überlegungen berechnet,
$$\text{für Stufe } 4 = 0{,}137 \cdot 10^{-2},$$
$$\text{für Stufe } 6 = 0{,}470 \cdot 10^{-2},$$
$$\text{für Stufe } 8 = 0{,}883 \cdot 10^{-2},$$
$$\text{für Stufe } 10 = 1{,}330 \cdot 10^{-2}.$$

Die nach den Gleichungen (7) und (16) für die einzelnen Entsäuerungsstufen berechneten Säuregrade [H'] sind in Tabelle 3 zusammen-

[1]) Z. f. Elektroch., Bd. 23, S. 75 (1917).

Tabelle 3.

Berechnung des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Berechnung von [H'] erfolgte auf Grund der Gleichungen (7) und (16). Zum Vergleich sind die experimentell beobachteten Säuregrade aus Spalte 15 der Tabelle 1 beigefügt. — Weinsäure $k_1 = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$. Gelöster nicht dissociierter Weinstein (u) = 0 für Stufe 0, = 0,130 für Stufe 1, = 0,260 für Stufe 2 bis 10. Nicht dissociiertes Dikaliumtartrat (t) = 0 für Stufe 0 bis 3, = $0{,}137 \cdot 10^{-2}$ für Stufe 4, = $0{,}470 \cdot 10^{-2}$ für Stufe 6, = $0{,}883 \cdot 10^{-2}$ für Stufe 8, = $1{,}330 \cdot 10^{-2}$ für Stufe 10. Angewandte Weinsäure (a) = $1{,}999 \cdot 10^{-2}$.

Nr.		Entsäuerungsstufen: 0	1	2	3	4	6	8	10
1	Angewandtes $K_2C_4H_4O_6$, $b \cdot 10^2$	0	0,6664	1,333	1,999	2,666	3,998	5,331	6,664
2	Ausgeschiedener Weinstein, $c \cdot 10^2$	—	0	0,002	1,316	2,089	2,814	3,147	3,295
3	$(a-b) \cdot 10^2$	1,999	1,333	0,666	0	− 0,667	− 1,999	− 3,332	−4,665
4	$[K'] \cdot 10^2 (= \delta = 2b - c - u - 2t)$ [1])	0	1,203	2,404	2,422	2,708	3,983	5,489	7,113
5	$\sigma \cdot 10^2 (= w + w' + w'' = a + b - c - u - t)$ [1]) . .	1,999	2,536	3,070	2,422	2,179	2,453	3,040	3,778
6	Säuregrad ber. nach Gl. (7) u. (16) $[H'] \cdot 10^3$	3,84[2])	0,99	0,36	0,16	0,063	0,016	0,006	0,004
7	Säuregrad beob. $[H'] \cdot 10^3$ (= h)	3,94	0,95	0,41	0,24	0,14	0,08	0,05	0,02
8	Differenz zwischen beob. und ber. Säuregrad	+0,10	−0,04	+0,05	+0,08	+0,077	+0,064	+0,044	+0,016

[1]) Für die Berechnung von [H'] für Stufe 0 bis 3 nach der alten Näherungsgleichung (7) ist natürlich $\delta = d$ und $\sigma = s$ zu setzen.

[2]) Unter Berücksichtigung der Volumvermehrung durch den aufgelösten Zucker.

gestellt. Die beigefügten experimentell beobachteten Werte sind der Tabelle 1, Spalte 15, entnommen. Die Übereinstimmung der beiden Werte ist, wie man sieht, recht befriedigend.

Für den Vergleich zwischen beobachtetem und berechnetem Säuregrad muß nach Th. Paul[1]) bei der reinen Weinsäurelösung (Stufe 0) auf die Volumvermehrung durch die Zuckerauflösung Rücksicht genommen werden; diese beträgt ca. 6% und sind daher zu diesem Zweck statt der angewandten Konzentrationen deren 0,939facher Wert in die Formel zur Berechnung von h einzusetzen.

Der Gehalt der Gleichgewichtslösungen an den einzelnen Bestandteilen.

Außer dem Gehalt an Wasserstoff-Ionen läßt sich auch der Gehalt der Gleichgewichtslösungen an den übrigen Molekel- und Ionenarten durch Rechnung ermitteln. Für die Stufen 4 bis 10 ist dies bereits durch die Gleichungen (12), (13), (14) und (15) ausgedrückt; für die Berechnung der Konzentration der Kalium-Ionen steht außer Gleichung (12) noch die Gleichung (8) zur Verfügung:

$$[K^{\cdot}] = \delta = 2b - c - u - 2t .$$

Für die Entsäuerungsstufen 1 bis 3 berechnen sich die Konzentrationen der einzelnen Molekel- und Ionenarten, — [H·] wurde nach Gleichung (7) gefunden —, nach den früheren Grundgleichungen (1 bis 5). So die Konzentration der Kalium-Ionen nach Gleichung (4) zu $d = [K^{\cdot}] = 2b - c - u$.

Aus den Gleichungen (2) und (5) ergibt sich das primäre Weinsäure-Ion:

$$w' = \frac{h + d}{1 + \frac{k_2}{h}}$$

Die Konzentration der sekundären Weinsäure-Ionen findet man, da h und w′ bekannt sind, aus der Gleichung (2):

$$w'' = \frac{k_2}{h} \cdot w' ,$$

die der undissociierten Weinsäure aus Gleichung (1)

$$w = \frac{h}{k_1} \cdot w'$$

oder aus Gleichung (3) als

$$w = s - w' - w'' .$$

Bei diesen Berechnungen wurden für $h = [H^{\cdot}]$ die berechneten Werte eingesetzt, die aber von den beobachteten nur unbedeutend abweichen. Über die Bedeutung von u (undissociierter Weinstein) und t (undissociiertes Dikaliumtartrat) ist bereits früher eingehend berichtet.

Die Summe $w + w' + w'' + u + t$ ergibt den Gehalt der Lösung an Gesamtweinsäure in ihren verschiedenen Bindungsformen.

Die Konzentrationen sämtlicher Molekel- und Ionenarten, die für die Gleichgewichtslösungen in Betracht kommen, sind nunmehr bekannt und in Tabelle 4 zusammengestellt. Ebenso findet sich dort das Löslichkeitsprodukt des Weinsteins für die an Weinstein gesättigten Lösungen (Stufe 2 bis 10), das man durch Multiplikation von $[K^{\cdot}]$ mit w′ erhält und wie erwähnt, nach Th. Paul in wässeriger Lösung annähernd $= 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ bei $+ 18^0$ beträgt.

Aus Fig. 4 ist die Verteilung der einzelnen Molekel- und Ionenarten in den Gleichgewichtslösungen ersichtlich, nach den Werten aus Tabelle 4, unter der Annahme, daß die Entsäue-

[1]) Z. f. Elektroch., Bd. 23, S. 73 bis 75 (1917).

Tabelle 4.

Berechnung des Konzentrationsverlaufes der einzelnen Molekel- und Ionenarten bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerigen 3promilligen Weinsäurelösung durch Dikaliumtartrat.

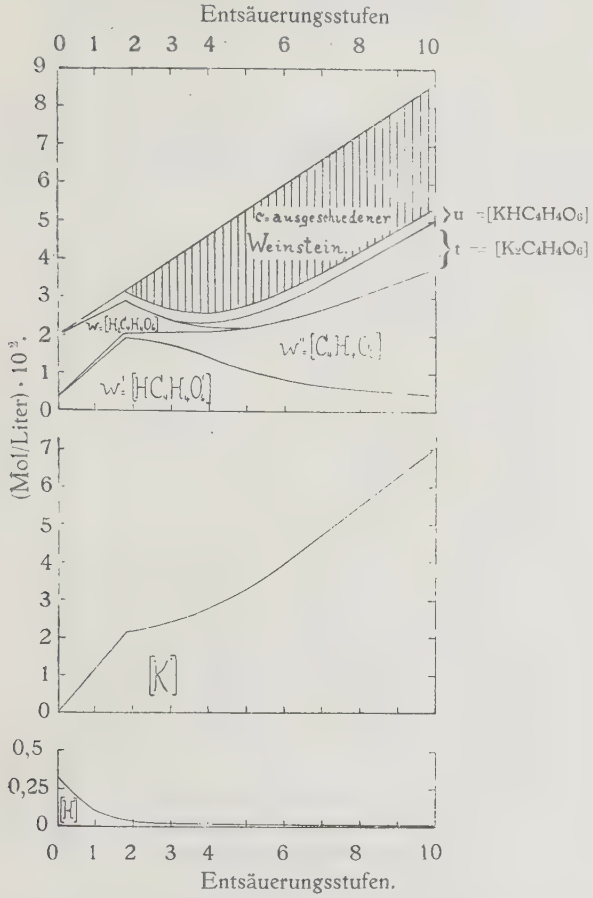
(Vgl. Tabelle 1 und 3.)

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	0	1,203	2,404	2,422	2,708	3,983	5,489	7,113
$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	0,384	0,099	0,036	0,016	0,0063	0,0016	0,0006	0,0004
$w' \cdot 10^2$	0,379	1,234	2,122	1,822	1,460	0,895	0,583	0,440
$w'' \cdot 10^2$	0,003	0,033	0,159	0,308	0,624	1,544	2,453	3,337
$w \cdot 10^2$	1,617	1,269	0,789	0,292	0,095	0,014	0,004	0,001
$u \cdot 10^2$	—	0,130	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260
$t \cdot 10^2$	—	—	—	—	0,137	0,470	0,883	1,330
$(w' + w'' + w + u + t) \cdot 10^2 =$ Gesamtweinsäure . . .	1,999	2,666	3,330	2,682	2,576	3,183	4,183	5,368
Löslichkeitsprodukt des Monokaliumtartrates (Weinsteins) $L_p \cdot 10^4$	—	—	(5,10)[1])	4,40	3,81	3,92	3,20	3,13

[1]) Offenbar an Weinstein noch übersättigt.

rung nicht stufenweise, sondern stetig erfolgt, sind die Werte zu zusammenhängenden Kurven verbunden.

Figur 4.



Konzentration der einzelnen Molekel- und Ionenarten einer 3 promilligen wässerigen Weinsäurelösung (3 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

(Die Konzentration der H'-Ionen ist der Deutlichkeit halber in viermal so großem Maßstabe gezeichnet.)

Im oberen Teil der Figur 4 ist der Gesamtgehalt der Lösungen an Weinsäure und deren Verteilung auf die einzelnen Bindungsformen wiedergegeben, darunter sind die Kurven für die Kalium-Ionen [K'] und Wasserstoff-Ionen [H'] gesondert eingetragen. Der Deutlichkeit halber ist die Konzentration der H'-Ionen in viermal so großem Maßstabe gezeichnet, d.h. der vertikale Maßstab ist viermal so groß gewählt wie für die übrigen Kurven.

Die Figur 4 wird nach oben durch eine, unter einem Winkel von etwa 34° ansteigende Gerade begrenzt, die der Gesamtmenge von angewandter Weinsäure und Dikaliumtartrat entspricht, das schraffierte Gebiet gibt die in Form von Weinstein (c) aus der Lösung ausgeschiedenen Mengen von Weinsäure an. Der folgende schmale Streifen stellt den undissociierten Weinstein (u) dar, der von 0 an bis zur Weinsteinabscheidung zunimmt, um dann einen konstanten Wert beizubehalten. Das darunter befindliche Gebiet zeigt die mit fortschreitender Entsäuerung in beständiger Abnahme begriffene undissociierte Weinsäure (w), die etwa von der 5. Stufe ab praktisch = 0 ist. Im Gegensatz hierzu nimmt von der 3. Stufe an der Gehalt an undissociierten Dikaliumtartrat (t) beständig zu. Die sekundären Weinsäure-Ionen (w''), deren Zunahme anfangs nur gering und sehr langsam erfolgt, erfahren von der 3. Stufe an eine recht starke Steigerung, die primären Weinsäure-Ionen (w') hingegen von da an eine deutliche Abnahme.

Der Gehalt an Kalium-Ionen ([K']) in der Lösung nimmt bei jeder Entsäuerungsstufe zu und zwar von Stufe 4 ab recht beträchtlich. Da die Weinsteinabscheidung auf der 3. Stufe relativ den Höhepunkt erreicht hat, entsprechend dem Gehalte der Lösung an Weinsäure (3 g in 1 Liter), ist auch bei weiterem Zusatz von Dikaliumtartrat eine Zunahme der Kalium-Ionen zu erwarten, da der für deren Verminderung wichtigste Faktor (Weinsteinabscheidung) mit dem zugesetzten Dikaliumtartrat nicht mehr Schritt hält.

Über den Verlauf der Kurve der Wasserstoff-Ionen ([H']) ist bereits früher eingehender gesprochen worden. Von Stufe 3 ab ist der Gehalt der Lösung an H'-Ionen ein sehr geringer, dies ist nach Anlage der Versuchsbedingungen und der Verteilung der übrigen Ionenarten auch erklärlich.

Die Entsäuerungsstufe 3 der 3 promilligen Weinsäurelösung sollte identisch sein mit der völlig entsäuerten 10 promilligen Weinsäure- und mit gesättigter Weinsteinlösung. Das stimmt auch annähernd, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5.

Ionenarten	10 ‰ Weinsäure[1] Stufe 10	3 ‰ Weinsäure Stufe 3	Gesättigte Weinsteinlösung[1]
$[K'] \cdot 10^2$	2,392	2,422	2,341
$[H'] \cdot 10^2$	0,016	0,016	0,016
$w' \cdot 10^2$	1,800	1,822	1,762
$w'' \cdot 10^2$	0,304	0,308	0,297
$w \cdot 10^2$	0,288	0,292	0,282
$u \cdot 10^2$	0,260	0,260	0,260
$(w + w' + w'' + u$ = Gesamtweinsäure) $\cdot 10^2$	2,652	2,682	2,601

[1] Nach Th. Paul, Zeitschr. f. Elektroch., Bd. 23, S. 76 (1917).

Die elektrische Leitfähigkeit der Gleichgewichtslösungen.

Nachdem nunmehr die Konzentrationen sämtlicher Ionenarten in den Gleichgewichtslösungen bekannt sind, läßt sich auch der Gang der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen, wie er in Tabelle 1 und Figur 1 verzeichnet ist, erklären.

Bei Beginn der Entsäuerung nehmen die schnell wandernden $H^{\cdot}$-Ionen ab, dieser Abnahme der $H^{\cdot}$-Ionen steht aber eine Zunahme der Kalium-Ionen und primären Weinsäure-Ionen gegenüber, die einen gewissen Ausgleich bieten, wodurch bis zur 1. Stufe nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit eintritt. Bis zur 2. Stufe ist die Abnahme der $H^{\cdot}$-Ionen bedeutend geringer, dagegen überwiegen stärker $[K^{\cdot}]$ und w', daher eine höhere Leitfähigkeit. Auf Stufe 2 bis 3 herrscht eine Art annähernder »Ruhezustand« (vgl. Figur 4) unter den einzelnen Ionenarten, daher kaum eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, auf der 3. Stufe entspricht das zugesetzte Dikaliumtartrat der vorhandenen gesamten freien Weinsäure (3 g). Nun beginnt zunächst langsam, dann bedeutend schneller (von Stufe 4 ab) ein starkes Überwiegen der Kalium- und sekundären Weinsäure-Ionen, bei gleichzeitiger Abnahme der primären Weinsäure-Ionen bis auf einen geringen Rest, die Zunahme von w'' überwiegt die Abnahme von w' nur um einen geringen Betrag, es wird daher hauptsächlich durch die beträchtliche Zunahme der Kalium-Ionen die starke Erhöhung der Leitfähigkeit hervorgerufen, und damit die bereits früher ausgesprochene Vermutung über den starken Anstieg der Kurve für die elektrische Leitfähigkeit bewiesen.

Die experimentell gefundenen Werte für die Leitfähigkeit lassen sich nun auch, als mit der Theorie übereinstimmend, nachprüfen. Nach Kohlrausch setzt sich die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen an der Stromleitung teilnehmenden Ionenarten zusammen, die Leitfähigkeit jeder Ionenart ist das Produkt ihrer elektrolytischen Beweglichkeit und ihrer Konzentration, die letztere ausgedrückt als Gramm-Äquivalente in 1 ccm. Die als g-Mol in 1 Liter ausgedrückten Konzentrationen sind also für diesen Zweck bei den einwertigen Ionen mit 10^{-3}, bei den zweiwertigen Ionen mit $2 \cdot 10^{-3}$ zu multiplizieren. Für den vorliegenden Fall erhält man also, wenn man die Ionenbeweglichkeit mit l bezeichnet:

$$\varkappa = (l_{H^{\cdot}} \cdot [H^{\cdot}] + l_{K^{\cdot}} \cdot [K^{\cdot}] + l_{w'} \cdot w' + l_{w''} \cdot w'' \cdot 2) \cdot 10^{-3}$$

Die elektrolytischen Beweglichkeiten von $H^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ betragen nach Kohlrausch und Holborn[1]) bei $+18^0$ $l_{H^{\cdot}} = 315$ und $l_{K^{\cdot}} = 64{,}6$, die von w' und w'' nach Th. Paul[2]) $l_{w'} = 31$ und $l_{w''} = 55{,}6$.

Daher ergibt sich

$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^{\cdot}] + 0{,}0646 \cdot [K^{\cdot}] + 0{,}031 \cdot w' + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot w''.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Gleichgewichtslösungen befinden sich in Tabelle 6 und sind dort den durch den Versuch ermittelten Werten gegenüber gestellt, gefundene und berechnete Werte stimmen gut überein.

Tabelle 6.

Elektrische Leitfähigkeit der Gleichgewichtslösungen bei der stufenweisen Entsäuerung einer 3 promilligen wässerigen Weinsäurelösung durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 1 und 4)

Die spezifische Leitfähigkeit bei $+18^0$ wurde aus den Konzentrationen und elektrolytischen Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten nach der Formel:

$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^{\cdot}] + 0{,}0646 \cdot [K^{\cdot}] + 0{,}031 \cdot [C_4H_5O_6'] + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot [C_4H_4O_6'']$$

berechnet und mit den in Tabelle 1, Spalte 17 verzeichneten Messungen verglichen.

Entsäuerungs-stufe	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ berechnet	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ gemessen	Differenz
0	13,3	13,7	− 0,4
1	15,1	14,9	+ 0,2
2	25,0	24,5	+ 0,5
3	25,2	24,6	+ 0,6
4	29,0	28,8	+ 0,2
6	45,8	45,9	− 0,1
8	64,6	65,4	− 0,8
10	84,5	84,1	+ 0,4

2. 3 promillige Weinsäure in wässerig-alkoholischer Lösung.

Die Entsäuerungsversuche in der wässerig-alkoholischen Lösung (80 g Äthylalkohol in 1 Liter) wurden genau so vorgenommen wie in der wässerigen. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Versuche aufgezeichnet und in Figur 1 (S. 7) graphisch dargestellt (»wässerig-alkoholische Lösung«).

Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat sind hiernach in wässerig-alkoholischer Lösung im allgemeinen, so weit der Alkoholgehalt der Lösungen nur ein geringer ist, die gleichen wie für wässerige Lösungen. Aus Figur 1 geht hervor, das der Verlauf der Kurven für den »Säuregrad«, die »Titrierbare Säure« und die »Elektrische Leitfähigkeit« dem an wässeriger Lösung beobachteten im großen und ganzen ähnlich ist. Infolge der geringeren Löslichkeit des Weinsteins in wässerigem Alkohol gegenüber Wasser beginnt dessen Abscheidung bereits früher, deshalb auch die Abnahme der titrierbaren Säure schon von der 1. Stufe ab. Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit sind infolge des Zusatzes eines Nichtleiters — Alkohol erniedrigt allgemein den Dissociationsgrad[1]), — sämtlich niedriger als

[1]) Kohlrausch und Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., 1916, S. 214.

[2]) Th. Paul, Zeitschr. für Elektroch. Bd. 23, S. 78 (1917) und Bd. 21, S. 546 (1915).

[1]) Kohlrausch und Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl., S. 110.

Tabelle 7.

Rückgang des Säuregrades (H^+-Konzentration) einer 3promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach Zusatz des Äthylalkohols und nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 80 g Äthylalkohol und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei $+18^0$ im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei $+18^0$ gemessen und die H^+-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei $+18^0$ $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei $+18^0$ Tage	Niederschlag im 367,15 ccm Kölbchen g		Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Weinsäure (g) in 1 Liter		20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Weinsäure (g) in 1 Liter		Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates: mg-Ion H^+ in 1 Liter		Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei $+18^0$ $\varkappa \cdot 10^4$	
				Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte			Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3‰ wässerig-alkoholische Weinsäure	—	—	—	—	—	—	8,00	3,00	3,00	18,50	180,0	3,33	3,33	9,11	9,09
		—	—	—		—		8,00	3,00		18,43 bei $+80^0$		3,32		9,07	
2	1.	1,0000	2	0	0	—	—	8,00	3,00	3,00	11,81		0,79	0,78	10,32	10,45
		1,0000	1	0		—		8,00	3,00		11,46		0,76		10,58	
3	2.	2,0000	2	0,883	0,879	2,041	2,045	5,42	2,03	2,04	7,23		0,48	0,49	10,00	10,08
		2,0000	1 3/4	0,876		2,049		5,45	2,05		7,49		0,50		10,17	
4	3.	3,0000	3	1,743	1,726	1,108	1,126	2,98	1,12	1,16	2,68		0,18	0,19	10,23	10,45
		3,0000	1 3/4	1,710		1,144		3,18	1,19		2,84		0,19		10,64	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	2,086	2,101	0,734	0,718	1,96	0,74	0,73	1,50	66,5	0,10	0,10	15,62	15,50
		4,0000	2	2,116		0,702		1,92	0,72		1,50 bei $+90^0$		0,10		15,37	
6	6.	6,0000	2	2,419	2,424	0,374	0,369	1,02	0,38	0,38	0,60		0,04	0,04	29,43	29,55
		6,0000	2	2,429		0,363		1,02	0,38		0,54		0,04		29,66	
7	8.	8,0000	2	2,528	2,523	0,254	0,260	0,72	0,27	0,27	0,33		0,02	0,02	44,29	44,11
		8,0000	2	2,517		0,266		0,70	0,27		0,30		0,02		43,93	
8	10.	10,0000	2	2,556	2,552	0,225	0,229	0,62	0,23	0,23	0,00		0,00	0,00	59,51	59,68
		10,0000	2	2,548		0,233		0,59	0,22		0,00		0,00		59,85	

in der rein wässerigen Lösung, und bei den ersten Stufen noch besonders durch die früher beginnende Weinsteinabscheidung und damit verbundener Verminderung in erster Linie der Kalium-Ionen.

Die Kurve für den Säuregrad zeigt nur im Anfang Differenzen, indem die Abnahme desselben in wässerig-alkoholischer Lösung etwas langsamer erfolgt, da das Löslichkeitsprodukt des Weinsteins hier bereits früher erreicht wird; von Stufe 3 ab bestehen jedoch keine wesentlichen Unterschiede mehr zwischen wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung.

Für die Berechnung des Säuregrades, die nach denselben Gleichungen wie bei der wässerigen Lösung erfolgte, muß der Löslichkeitsverminderung des Weinsteins gegenüber Wasser Rechnung getragen werden, und demzufolge wurde u für die Stufen 2 bis 10 nach Th. Paul (Z. f. Elektroch. Bd. 23, S. 78 [1917]) zu $u = 0{,}156 \cdot 10^{-2}$ eingesetzt, während ich für Stufe 1 einen etwas kleineren Wert, $u = 0133 \cdot 10^{-2}$, angenommen habe. Die Werte für t (undissociiertes Dikaliumtartrat) sind in diesem Falle für Stufe 0 bis 3 = 0, für Stufe $4 = 0{,}121 \cdot 10^{-2}$, für Stufe $6 = 0{,}450 \cdot 10^{-2}$, für Stufe $8 = 0{,}866 \cdot 10^{-2}$ und für Stufe $10 = 1{,}330 \cdot 10^{-2}$. Ferner wurden angenommen für k_1 (Konstante der Weinsäure auf der 1. Dissociationsstufe) $= 0{,}71 \cdot 10^{-3}$ und für k_2 (Konstante der Weinsäure auf der 2. Dissociationsstufe) $= 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (Th. Paul, in Z. f. Elektroch., Bd. 23, S. 80 [1917]). Die so nach den Gleichungen (7) und (16) für die einzelnen Entsäuerungsstufen berechneten Säuregrade [H·] sind in Tabelle 8 zusammengestellt; die beigefügten experimentell beobachteten Werte sind der Tabelle 7, Spalte 15, entnommen. Beide Werte stimmen, wie man sieht, recht befriedigend überein.

In gleicher Weise wie bei den wässerigen Lösungen wurde auch hier der Gehalt der Gleichgewichtslösungen an den übrigen Bestandteilen berechnet, in Tabelle 9 zusammengestellt und in Figur 5 im Schaubilde wiedergegeben.

Der in Figur 5 wiedergegebene Verlauf der Konzentrationsänderungen bei der Entsäuerung der wässerig-alkoholischen 3 promilligen Weinsäurelösung stimmt im wesentlichen mit der Figur 4 der wässerigen Lösung überein. Vergleicht man die beiden Figuren miteinander, so sieht man, daß in Figur 5 die Weinsteinausscheidung (c) einen breiteren Raum, — infolge der geringeren Löslichkeit des Weinsteins in wässerig-alkoholischer Lösung —, einnimmt, wie in Figur 4; zugleich wird das Verhältnis zwischen w′ und w″ in wässerig-alkoholischer Lösung kleiner, und ferner die Konzentration der Kalium-Ionen vermindert. Auf den ersten Entsäuerungsstufen ist dies besonders deutlich festzustellen, während bei weiter fortschreitender Entsäuerung durch den starken Überschuß an zugefügtem Dikaliumtartrat keine bedeutenden Differenzen mehr zwischen den erwähnten Ionenarten gegenüber dem Zustand in der wässerigen Lösung vorhanden sind.

Tabelle 8.

Berechnung des Säuregrades (H·-Konzentration) einer wässerig-alkoholischen 3 promilligen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Berechnung von [H·] erfolgte auf Grund der Gleichungen (7) und (16) (vgl. 3 ‰ wässerige Weinsäurelösung). Zum Vergleich sind die experimentell beobachteten Säuregrade aus Spalte 15 der Tabelle 7 beigefügt. — Weinsäure $k_1 = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$. Gelöster nicht dissociierter Weinstein (u) = 0 für Stufe 0, = 0,133 für Stufe 1, = 0,156 für Stufe 2 bis 10. Nicht dissociiertes Dikaliumtartrat (t) = 0 für Stufe 0 bis 3, = 0,121 für Stufe 4, = 0,450 für Stufe 6, = 0,866 für Stufe 8, = 1,330 für Stufe 10.

Angewandte Weinsäure (a) $= 1{,}999 \cdot 10^{-2}$.

Nr.		Entsäuerungsstufen:							
		0	1	2	3	4	6	8	10
1	Angewandtes $K_2C_4H_4O_6$, $b \cdot 10^2$	0	0,6664	1,333	1,999	2,666	3,998	5,331	6,664
2	Ausgeschiedener Weinstein, $c \cdot 10^2$	—	0	1,272	2,498	3,041	3,509	3,652	3,694
3	$(a-b) \cdot 10^2$	1,999	1,333	0,666	0	− 0,667	− 1,999	− 3,332	− 4,665
4	$[K^·] \cdot 10^2 (= \delta = 2b - c - u - 2t)$ [1])	0	1,200	1,238	1,344	1,892	3,432	5,122	6,818
5	$\sigma \cdot 10^2 (= w_- + w' + w'' = a + b - c - u - t)$ [1]) . .	1,999	2,533	1,904	1,344	1,347	1,882	2,656	3,483
6	Säuregrad ber. nach Gl. (7 u. 16) $[H^·] \cdot 10^3$	3,33 [2])	0,76	0,42	0,12	0,03	0,004	0,002	0,000
7	Säuregrad beob. $[H^·] \cdot 10^3$ (= h)	3,33	0,78	0,49	0,19	0,10	0,04	0,02	0,00
8	Differenz zwischen beob. und ber. Säuregrad	0,00	+ 0,02	+ 0,07	+ 0,07	+ 0,07	+ 0,036	+ 0,018	0,00

[1]) Für die Berechnung von [H·] für Stufe 0 bis 3 nach der alten Näherungsgleichung (7) ist natürlich δ d und σ s zu setzen.
[2]) Unter Berücksichtigung der Volumvermehrung durch den aufgelösten Zucker.

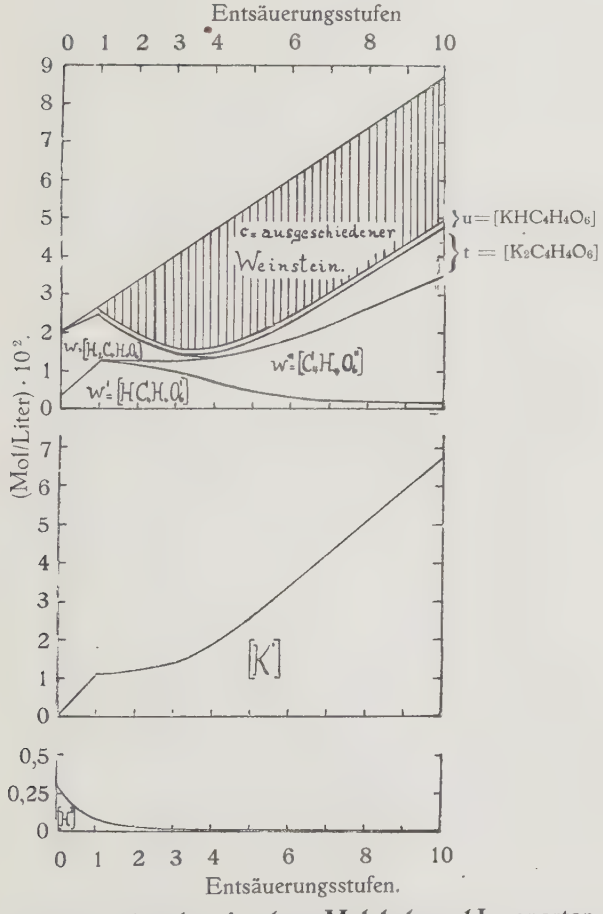
Tabelle 9.

Berechnung des Konzentrationsverlaufes der einzelnen Molekel- und Ionenarten bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäurelösung (3 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter) durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 7 und 8.)

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	0	1,200	1,238	1,344	1,892	3,432	5,122	6,818
$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	0,333	0,076	0,042	0,012	0,003	0,0004	0,0002	0,000
$w' \cdot 10^2$	0,329	1,212	1,169	1,017	0,749	0,329	0,189	0,149
$w'' \cdot 10^2$	0,002	0,032	0,056	0,169	0,572	1,552	2,467	3,335
$w \cdot 10^2$	1,668	1,289	0,679	0,158	0,027	0,002	0,0005	0,000
$u \cdot 10^2$	—	0.133	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156
$t \cdot 10^2$	—	—	—	—	0,121	0,450	0,866	1,330
$(w'+w''+w+u+t) \cdot 10^2 =$ Gesamtweinsäure . . .	1,999	2,666	2,060	1,500	1,625	2,489	3,679	4,970
Löslichkeitsprodukt des Monokaliumtartrates (Weinsteins) $L_p \cdot 10^4$	—	—	1,45	1,37	1,54	1,07	1,25	1,13

Figur 5.



Konzentration der einzelnen Molekel- und Ionenarten einer 3promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung (3 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

(Die Konzentration der H'-Ionen ist der Deutlichkeit halber in viermal so großem Maßstabe gezeichnet.)

3. 3 promillige Weinsäure + 6,2533 promillige Äpfelsäure in wässeriger Lösung.

Der Säuregehalt dieses Gemisches betrug 3 g Weinsäure und 6,2533 g ($= 4{,}664 \cdot 10^{-2}$ g-Mol/Liter) Äpfelsäure in 1 Liter Lösung; es entspricht dies einer 10 promilligen Weinsäurelösung. Im Übrigen war die Ausführung dieser Gleichgewichtsversuche dieselbe wie für die 3promillige Weinsäure ausführlich beschrieben. Die Tabelle 10 enthält die Versuchsergebnisse, die in Figur 6 (»wässerige Lösung«) graphisch dargestellt sind.

Vergleicht man die Kurven für die »Titrierbare Säure« und den »Säuregrad«, so sieht man, daß vom Beginn der Weinsteinabscheidung an (Stufe 2) der Säuregrad nahezu proportional der Verminderung der titrierbaren Säure zurückgeht, vorher (Stufe 0 bis 2) dagegen sehen wir die titrierbare Säure unverändert, aber einen starken Rückgang des Säuregrades. Es stimmt dies mit den an 3 promilliger und 10 promilliger Weinsäurelösung gemachten Erfahrungen überein. Die »Elektrische Leitfähigkeit« bleibt bis zur 1. Stufe unverändert und erfährt von da ab eine beständige und beträchtliche Zunahme.

Für die Aufstellung der Gleichungen zur Berechnung der bei diesen Versuchen bestehenden Gleichgewichte seien die folgenden Bezeichnungen eingeführt, wobei die Konzentrationen sämtlicher Stoffe natürlich wieder auf 1 Liter Lösung bezogen und in »Mol« ausgedrückt sind.

Es sei a die Menge der angewandten Weinsäure, b die Menge des angewandten Dikalium-

Tabelle 10.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung, äquivalent = 10 promilligen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

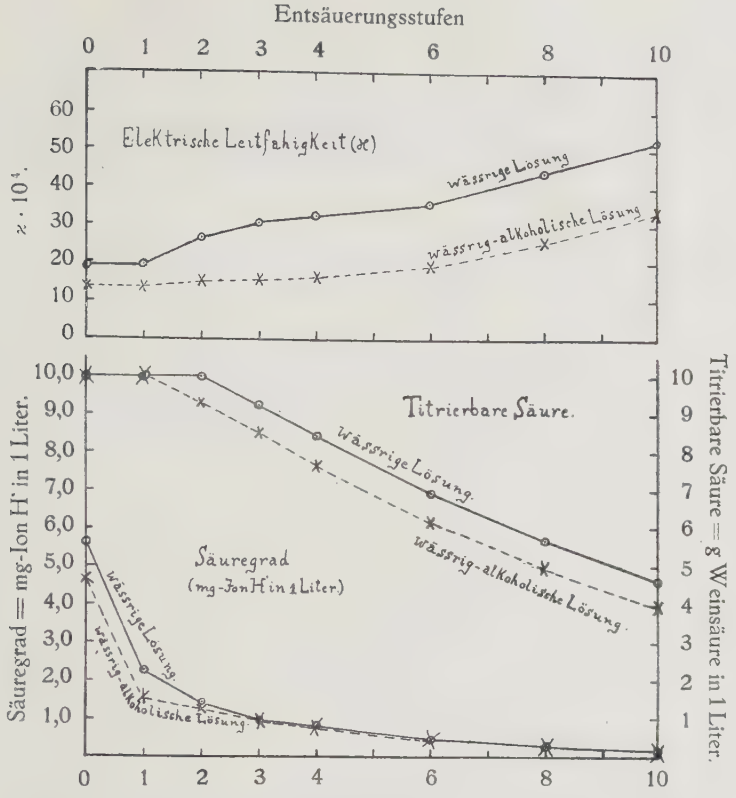
Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter, wässeriger Lösung von Weinsäure, Äpfelsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 6,2533 g Äpfelsäure und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$		Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13	14	15	16	17
1	3 ‰ Weinsäure + 6,2533 ‰ Äpfelsäure	—	—	—	—	—	—	26,65	10,00	10,00	33,85			5,62	5,62	19,75	19,75
		—	—	—		—		—	—		—			—		—	
2	1.	1,0000	2	0	0	—	—	26,65	10,00	10,00	13,78	bei + 80°	166,2	2,28	2,28	19,30	19,24
		1,0000	2½	0		—		26,64	10,00		13,67			2,27		19,17	
3	2.	2,0000	2	0	0	—	—	26,64	10,00	10,00	8,43			1,40	1,41	26,85	26,88
		2,0000	1½	0		—		26,66	10,00		8,52			1,42		26,91	
4	3.	3,0000	1¾	0,567	0,561	9,266	9,271	24,68	9,26	9,27	16,47			0,97	0,96	30,43	30,58
		3,0000	1¾	0,556		9,276		24,73	9,27		15,95			0,94		30,72	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	1,339	1,317	8,427	8,451	22,43	8,42	8,44	13,30			0,79	0,80	32,68	32,47
		4,0000	1¾	1,294		8,475		22,56	8,46		13,52			0,80		32,26	
6	6.	6,0000	2	2,704	2,717	6,945	6,931	18,62	6,98	6,95	7,47	bei + 90°	59,2	0,44	0,47	36,00	35,97
		6,0000	1¾	2,729		6,917		18,50	6,92		8,36			0,49		35,94	
7	8.	8,0000	2	3,828	3,842	5,723	5,708	15,19	5,70	5,70	4,58			0,27	0,27	44,12	44,22
		8,0000	1¾	3,856		5,693		15,19	5,70		4,62			0,27		44,32	
8	10.	10,0000	2½	4,820	4,825	4,649	4,642	12,43	4,66	4,66	2,30			0,13	0,15	52,19	52,47
		10,0000	1¾	4,831		4,635		12,39	4,65		2,71			0,16		52,74	

Figur 6.



Entsäuerungsstufen = g Weinsäure, denen das jeweils zugesetzte Dikaliumtartrat äquivalent ist.

Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) 3 promilligen Weinsäure- + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung = 10‰ Weinsäurelösung (= 10 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

tartrates, c die Menge des ausgeschiedenen Weinsteins und M die Menge der angewandten Äpfelsäure; es sei bezeichnet mit k_1 die 1. Dissociationskonstante der Weinsäure $= 0{,}97 \cdot 10^{-3}$, mit k_2 die 2. Dissociationskonstante der Weinsäure $= 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ und mit k_m die 1. Dissociationskonstante der Äpfelsäure $= 4 \cdot 10^{-4}$. Ferner bezeichne ich mit:

$h = [H^\cdot]$
$d = [K^\cdot]$
$w = [H_2C_4H_4O_6]$
$w' = [HC_4H_4O_6']$
$w'' = [C_4H_4O_6'']$
$u = [KHC_4H_4O_6]$ gelöst (über die Größe von u vgl. S. 11)
$m = [H_2C_4H_4O_5]$
$m' = [HC_4H_4O_5']$

Zur Vereinfachung wurden vernachlässigt: $[K_2C_4H_4O_6]$, $[KC_4H_4O_6']$, $[K_2C_4H_4O_5]$ und $[KHC_4H_4O_5]$, die als weitgehend dissociiert angenommen werden können; für die letzten Entsäuerungsstufen wird sich diese Vernachlässigung, insbesondere von $[K_2C_4H_4O_6]$ und $[K_2C_4H_4O_5]$, bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar machen.

Somit erhalten wir als Grundgleichungen:

$$h \cdot w' = k_1 \cdot w \quad \ldots\ldots \quad (17)$$
$$h \cdot w'' = k_2 \cdot w' \quad \ldots\ldots \quad (18)$$
$$h \cdot m' = k_m \cdot m \quad \ldots\ldots \quad (19)$$
$$w + w' + w'' = a + b - c - u = s \quad (20)$$
$$m + m' = M \quad \ldots\ldots \quad (21)$$
$$h + [K^\cdot] = w' + 2w'' + m' \quad (22)$$
$$[K^\cdot] = 2b - c - u = d \quad (23)$$

Setzen wir in Gleichung (22) für w'' den aus Gleichung (18) erhaltenen Wert: $w'' = \frac{k_2}{h} \cdot w'$ ein, so ergibt sich:

$$h + d = w' + 2\frac{k_2}{h} \cdot w' + m'$$
$$w'\left(1 + 2\frac{k_2}{h}\right) + m'$$

Für m' ergibt sich aus Gleichung (19) und (21):

$$m' = \frac{k_m}{h}(M - m')$$
$$\frac{k_m}{h + k_m} \cdot M$$

Daher:

$$h + d - w'\left(1 + 2\frac{k_2}{h}\right) + \frac{k_m}{h + k_m} \cdot M \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

Aus Gleichung (20) folgt:

$$w' + w'' - w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right) = s - w \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Danach lautet Gleichung (17):

$$h \cdot w' = k_1 \cdot s - k_1 \cdot w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right)$$
$$\left[h + \left(1 + \frac{k_2}{h}\right) \cdot k_1\right] \cdot w' = k_1 \cdot s \quad \ldots\ldots \quad (26)$$

Nun folgt aus Gleichung (24):

$$w' = \frac{h + d - \frac{k_m}{h + k_m} \cdot M}{1 + 2\frac{k_2}{h}}$$

und aus Gleichung (25):

$$w = s - w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right).$$

Setzt man diese Werte für w und w' in Gleichung (24) ein, so erhält man:

$$\left[h+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1\right]\cdot\left(h+d-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M\right)-k_1\cdot s\left(1+2\frac{k_2}{h}\right)$$

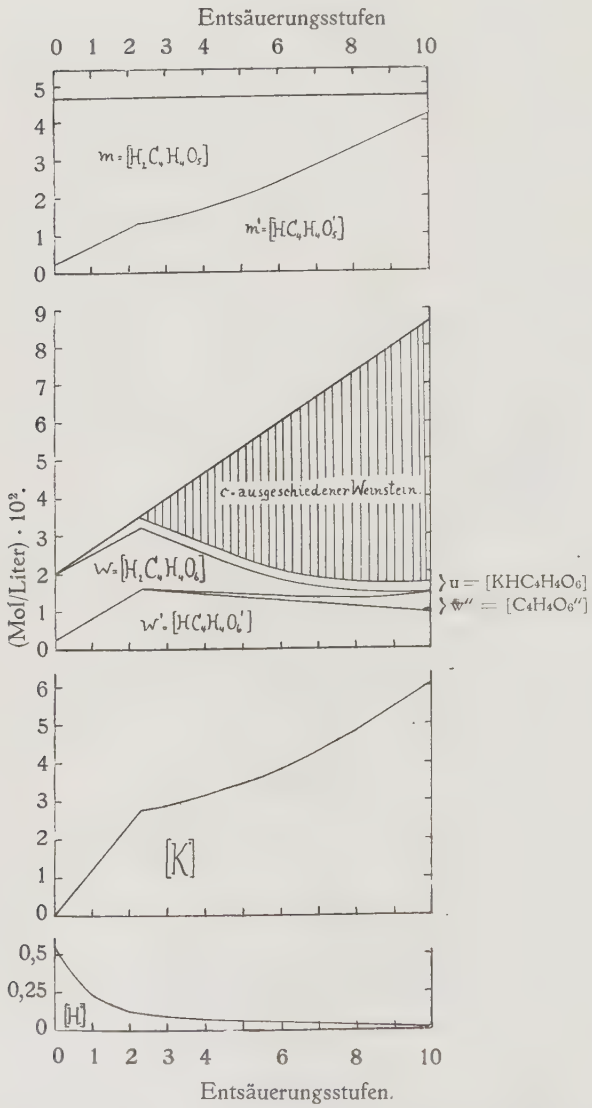
$$h^2+h\left[d+\left(1+\frac{k_2}{h}\right).k_1-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M\right]\left(1+\frac{k_2}{h}\right).k_1\cdot s-\left(1+\frac{k_2}{h}\right).k_1\cdot\left(d-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M\right)$$

$$=\left(1+\frac{k_2}{h}\right).k_1\cdot\left(s-d+\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M\right)+\frac{k_2}{h}\cdot k_1\cdot s$$

$$h=-\left(\frac{d+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M}{2}\right)+\sqrt{\left(\frac{d+\left(1+\frac{k_2}{h}\right)\cdot k_1-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M}{2}\right)^2+\left(1+\frac{k_2}{h}\right).k_1\left(s-d+\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M\right)+\frac{k_2}{h}.k_1\cdot s}$$

wobei (s—d = a—b) ist. . . . . (27)

Figur 7.



Konzentration der einzelnen Molekel- und Ionenarten einer wässerigen 3promilligen Weinsäure- + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung = 10‰ Weinsäurelösung (= 10 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

(Die Konzentration der H'-Ionen ist der Deutlichkeit halber in viermal so großem Maßstab gezeichnet.)

Die übrigen Konzentrationen ergeben sich zu:

$$w'\quad\frac{h+d-m'}{1+2\frac{k_2}{h}} \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (28)$$

$$w''\quad\frac{k_2}{h}\cdot w' \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

$$w\quad s-w'+w'' \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (30)$$

$$m'-\frac{k_m}{h+k_m}\cdot M \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

$$m-M-m' \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (32)$$

Die nach Gleichung (27) berechneten Werte für [H'] befinden sich in Tabelle 11, und stimmen diese mit den beigefügten beobachteten Werten gut überein.

Die übrigen Konzentrationen wurden nach den oben angegebenen Gleichungen (28 bis 32) gefunden; die Werte finden sich in Tabelle 12 und in Figur 7 im Schaubilde.

Der oberste Teil der Figur 7 wird durch eine gerade Linie begrenzt, die dem Gehalt an Gesamt-Äpfelsäure in der Lösung entspricht; m und m' geben die Verteilung der undissociierten Äpfelsäure und des primären Äpfelsäureions wieder, — das sekundäre Äpfelsäureion kommt hier nicht in Betracht, weil die zweite Dissociationsstufe gegenüber der ersten vernachlässigt werden kann. Bei gleichmäßiger Zunahme von m' nimmt die undissociierte Äpfelsäure beständig ab bis auf einen geringen Restbetrag auf Stufe 10. — Der darunter folgende Teil der Figur zeigt die verschiedenen Bindungsformen der Weinsäure; ich verweise hierzu auf die ausführlichen Darlegungen bei der 3promilligen Weinsäure. Die bei diesen Versuchsreihen angewandte größere Menge Säure bedingt natürlich auch eine stärkere Bildung und Abscheidung von Weinstein, der teils durch die Einwirkung der Weinsäure, teils durch die der Äpfelsäure auf Dikaliumtartrat entstanden ist. Dadurch werden natürlich Verschiebungen in der Verteilung der einzelnen Ionen- und Molekelarten hervorgerufen, wie aus einem Vergleich der Figuren 4 und 7 ersichtlich ist. Trotzdem die Weinsteinabscheidung größer ist und man

Tabelle 11.

Berechnung des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Konzentration) einer wässerigen 3promilligen Weinsäurelösung + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung, in der titrierbaren Acidität = 10promilligen wässerigen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Berechnung von $[H^{\cdot}]$ erfolgte auf Grund der Gleichung (27). Zum Vergleich sind die experimentell beobachteten Säuregrade aus Spalte 15 der Tabelle 10 beigefügt. — Weinsäure $k_1 = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$. Äpfelsäure $k_m = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$; gelöster nicht dissociierter Weinstein (u) = 0 für Stufe 0, = 0,130 für Stufe 1, = 0,260 für Stufe 2 bis 10.

Angewandte Weinsäure (a) $= 1{,}999 \cdot 10^{-2}$; angewandte Äpfelsäure (M) $= 4{,}664 \cdot 10^{-2}$.

Nr.		Entsäuerungsstufen:							
		0	1	2	3	4	6	8	10
1	Angewandtes $K_2C_4H_4O_6$, $b \cdot 10^2$	0	0,6664	1,333	1,999	2,666	3,998	5,331	6,664
2	Ausgeschiedener Weinstein, $c \cdot 10^2$	—	0	0	0,812	1,906	3,933	5,562	6,985
3	$(a-b) \cdot 10^2$	1,999	1,333	0,666	0	− 0,667	− 1,999	− 3,332	− 4,665
4	$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$ $(= d = 2b-c-u)$	—	1,203	2,406	2,926	3,165	3,804	4,840	6,083
5	$s \cdot 10^2$ $(= w+w'+w'' = a+b-c-u)$	1,999	2,536	3,072	2,926	2,499	1,804	1,508	1,418
6	Säuregrad ber. nach Gl. (27) $[H^{\cdot}] \cdot 10^3$	5,66[1])	2,35	1,24	0,90	0,71	0,38	0,16	0,05
7	Säuregrad beob. $[H^{\cdot}] \cdot 10^3$ $(= h)$	5,62	2,28	1,41	0,96	0,80	0,47	0,27	0,15
8	Differenz zwischen beob. und ber. Säuregrad	−0,04	− 0,07	+ 0,17	+ 0,06	+ 0,09	+ 0,09	+ 0,11	+ 0,10

[1]) Unter Berücksichtigung der Volumvermehrung durch den aufgelösten Zucker.

Tabelle 12.

Berechnung des Konzentrationsverlaufes der einzelnen Molekel- und Ionenarten bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerigen 3promilligen Weinsäurelösung + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung, äquivalent = 10promilligen wässerigen Weinsäurelösung, durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 10 und 11.)

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	—	1,203	2,406	2,926	3,165	3,804	4,840	6,083
$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	0,566	0,235	0,124	0,090	0,071	0,038	0,016	0,005
$w' \cdot 10^2$	0,274	0,725	1,334	1,492	1,445	1,270	1,139	0,934
$w'' \cdot 10^2$	0,001	0,008	0,029	0,033	0,055	0,090	0,192	0,504
$w \cdot 10^2$	1,724	1,803	1,709	1,401	0,999	0,444	0,177	0,048
$m' \cdot 10^2$	0,289	0,678	1,138	1,435	1,681	2,392	3,332	4,146
$m \cdot 10^2$	4,375	3,986	3,526	3,229	2,983	2,272	1,332	0,518
$u \cdot 10^2$	—	0,130	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260
$(w'+w''+w+u) \cdot 10^2$ = Gesamtweinsäure $(m+m') = M \cdot 10^2$	1,999	2,666	3,332	3,186	2,759	2,064	1,768	1,746
= Gesamtäpfelsäure	4,664	4,664	4,664	4,664	4,664	4,664	4,664	4,664
Löslichkeitsprodukt des Monokaliumtartrates (Weinstein)[1]) $L_p \cdot 10^4$	—	—	—	(4,37)	(4,57)	(4,83)	(5,39)	(5,68)

[1]) Das Löslichkeitsprodukt wird hier zu hoch gefunden, weil sowohl undissociiertes Dikaliumtartrat, wie besonders undissociiertes Kaliummalat vernachlässigt und demzufolge $[K^{\cdot}]$ zu hoch angenommen wurde.

daher eine starke Verminderung der Kalium-ionen erwarten sollte, finden wir auch hier von Stufe 0 bis 10 eine andauernde und starke Zunahme derselben, was zweifellos auf die Anwesenheit von Kaliummalat, — Monokaliummalat spielt nur eine untergeordnete Rolle dabei —, in der Lösung zurückzuführen ist, das in Wasser leicht löslich und daher aus der Lösung nicht ausgeschieden wird.

Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit geschah in der gleichen Weise wie bei der 3promilligen Weinsäure. Es wird dazu hier die Beweglichkeit des primären Äpfelsäureions bei + 18° gebraucht. Die des primären Weinsäureions ist mit 31 angenommen, da der Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff in organische Säuren die Beweglichkeit im allgemeinen etwas verlangsamt (vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II, 1, S. 680), kann daher die des Äpfelsäureions, — das ein Atom Sauerstoff weniger enthält wie das Weinsäureion —, mit 32 (bei + 18°) angenommen werden. Berechnet man mit diesem Werte λ_∞ für Äpfelsäure und setzt dieses λ_∞ in die Formel: $k = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda) \cdot v}$ ein, so ergeben sich gut übereinstimmende Werte für die Affinitätskonstante der Äpfelsäure, und ist damit der Wert 32 für die Beweglichkeit des primären Äpfelsäureions als richtig erwiesen. Wir erhalten daher:

$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^\cdot] + 0{,}0646 \cdot [K^\cdot] + 0{,}032 \cdot [C_4H_5O_5'] + 0{,}031 \cdot [C_4H_5O_6'] + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot [C_4H_4O_6'']$$

Tabelle 13 enthält die so erhaltenen Werte und zum Vergleich die beobachteten aus Tabelle 10, die Übereinstimmung ist bis auf die letzten Stufen zufriedenstellend. Bei Stufe 6 bis 10 wurden die berechneten Werte zu hoch gefunden, dies rührt daher, daß Dikaliumtartrat und besonders Kaliummalat als vollständig dissociiert angenommen sind, was aber, je nach der Stufe, nur zu 80 bis 90 % der Fall ist.

Tabelle 13.

Elektrische Leitfähigkeit der Gleichgewichtslösungen bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerigen 3promilligen Weinsäurelösung + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung, in der titrierbaren Acidität = 10promilligen wässerigen Weinsäurelösung durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 10 und 12.)

Die spezifische Leitfähigkeit bei + 18° wurde aus den Konzentrationen und elektrolytischen Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten nach der Formel:

$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^\cdot] + 0{,}0646 \cdot [K^\cdot] + 0{,}032 \cdot [C_4H_5O_5'] + 0{,}031 \cdot [C_4H_5O_6'] + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot [C_4H_4O_6'']$$

berechnet und mit den in Tabelle 10, Spalte 17, verzeichneten Messungen verglichen.

Entsäuerungsstufe	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ berechnet	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ gemessen	Differenz
0	19,7	19,8	— 0,1
1	19,7	19,2	+ 0,5
2	27,6	26,9	+ 0,7
3	31,3	30,6	+ 0,7
4	33,2	32,5	+ 0,7
6	38,4	36,0	+ 2,4[1])
8	48,1	44,2	+ 3,9[1])
10	61,2	52,5	+ 8,7[1])

[1]) Die Werte der berechneten Leitfähigkeiten sind in den letzten Stufen zu hoch gefunden; dies rührt daher, daß Dikaliumtartrat und besonders Kaliummalat als vollständig dissociiert angenommen sind, was aber, je nach der Stufe nur zu 80 bis 90% der Fall ist.

4. 3promillige Weinsäure + 6,2533 promillige Äpfelsäure in wässerig-alkoholischer Lösung.

Diese Lösungen enthielten 3 g Weinsäure, 6,2533 g Äpfelsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung und den den einzelnen Entsäuerungsstufen entsprechenden Zusatz von Dikaliumtartrat. Im übrigen war die Versuchsanordnung in keiner Weise von den bisherigen verschieden. Tabelle 14 enthält die Versuchsergebnisse, in Figur 6 (»wässerig-alkoholische Lösung«) sind diese graphisch dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist nach den bei der 3promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung gegebenen ausführlichen Erklärungen ohne weiteres verständlich.

Von der weiteren rechnerischen Verfolgung der Versuchsergebnisse habe ich abgesehen, da einmal die Dissociationskonstante (k_m) für Äpfelsäure in wässerig-alkoholischer Lösung nicht bekannt ist, ihre Bestimmung aber über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde, sodann ist aber auch das Bild des Konzentrationsverlaufes der einzelnen Molekel- und Ionenarten in wässerig-alkoholischer Lösung, nach den bei der 3promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung gemachten Erfahrungen, dem in wässeriger Lösung sehr ähnlich. Schließlich bietet auch die gute Übereinstimmung der jeweiligen Einzelwerte bei den Versuchen selbst eine gute Gewähr für die Richtigkeit der Messungen. Nichtsdestoweniger habe ich für diese Lösungen den Gehalt an Kalium-Ionen, auf die es ja in erster Linie ankommt, nach Gleichung (23) berechnet und in der folgenden Tabelle 15 zusammengestellt, Figur 8 gibt die Konzentration der Kalium-Ionen im Schaubilde wieder.

Tabelle 15.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^\cdot] \cdot 10^2$	0	1,203	1,728	1,862	2,076	2,793	3,840	5,153

Tabelle 14.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäurelösung + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung, äquivalent = 10 promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

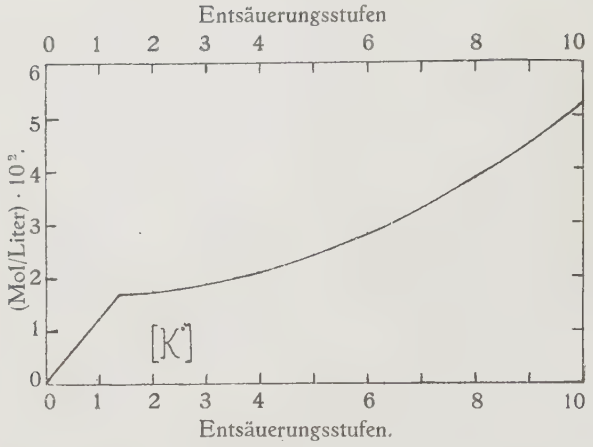
Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, Äpfelsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach Zusatz des Äthylalkohols und nach dem Auffüllen mit CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 6,2533 g Äpfelsäure, 80 g Äthylalkohol und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1-n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3‰ wässerig-alkohol. Weinsäure + 6,2533‰ Äpfelsäure	—	—	—	—	—	—	26,65	10,00	10,00	25,60 bei + 80°	180,0	4,61	4,65	13,31	13,31
		—	—	—		—		26,63	10,00		25,94		4,68		13,31	
2	1.	1,0000	2	0	0	—	—	26,63	10,00	10,00	22,87		1,52	1,57	13,29	13,30
		1,0000	0	0		—		26,62	10,00		24,28		1,61		13,30	
3	2.	2,0000	4	0,534	0,540	9,420	9,414	25,07	9,40	9,39	18,82		1,25	1,26	15,25	15,18
		2,0000	2	0,545		9,408		24,99	9,38		19,28		1,27		15,11	
4	3.	3,0000	4	1,380	1,368	8,502	8,514	22,63	8,49	8,51	14,05		0,96	0,98	15,37	15,45
		3,0000	2½	1,355		8,525		22,72	8,52		15,09		1,00		15,54	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	4	2,144	2,141	7,672	7,678	20,45	7,67	7,66	11,94 bei + 90°	66,5	0,79	0,78	16,12	16,20
		4,0000	3	2,137		7,685		20,39	7,65		11,45		0,76		16,28	
6	6.	6,0000	4	3,489	3,487	6,212	6,214	16,55	6,21	6,21	5,92		0,40	0,43	19,83	19,68
		6,0000	2	3,484		6,216		16,53	6,20		6,75		0,45		19,53	
7	8.	8,0000	4	4,581	4,605	5,025	5,001	13,42	5,03	5,01	3,20		0,23	0,24	25,73	25,47
		8,0000	2	4,628		4,976		13,31	4,99		3,71		0,25		25,22	
8	10.	10,0000	4	5,544	5,540	3,980	3,985	10,62	3,98	3,97	2,09		0,14	0,13	33,43	33,17
		10,0000	2½	5,535		3,990		10,52	3,95		1,83		0,12		32,92	

Figur 8.



Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäure- + 6,2533 promilligen Äpfelsäurelösung = 10‰ Weinsäurelösung (= 10 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

Trotzdem bei der wässerig-alkoholischen Lösung eine stärkere Weinsteinabscheidung wie bei der wässerigen Lösung stattfindet, erscheint auch hier eine ständige Zunahme der Kalium-Ionen, dies rührt, wie gesagt, von dem in den Gleichgewichtslösungen verbleibenden Kaliummalat her.

5. 3 promillige Weinsäure + 4,2 promillige Milchsäure in wässeriger Lösung.

In diesem Gemisch waren 3 g Weinsäure und 4,2 g (= $4{,}666 \cdot 10^{-2}$ g-Mol/Liter) Milchsäure, entsprechend 6,5 g Weinsäure, in 1 Liter Lösung enthalten. Die Anwendung der Milchsäure bot insofern Schwierigkeiten, da jede käufliche Milchsäure einen gewissen Prozentsatz Milchsäureanhydride enthält; so wurde für diese Versuchsreihe eine Milchsäure benutzt, die 74,70 % freie Milchsäure und 17,50% Anhydride, ausgedrückt als Hydrat, enthielt. Für die Herstellung der Lösungen wurde nun zunächst der Gehalt der Milchsäure in ihrem »Gesamtwert«, also zu 74,70% + 17,50% = 92,20% angenommen, die Anhydride daher wie freie Milchsäure behandelt. In der Tabelle 16 sind die Ergebnisse dieser Versuche enthalten.

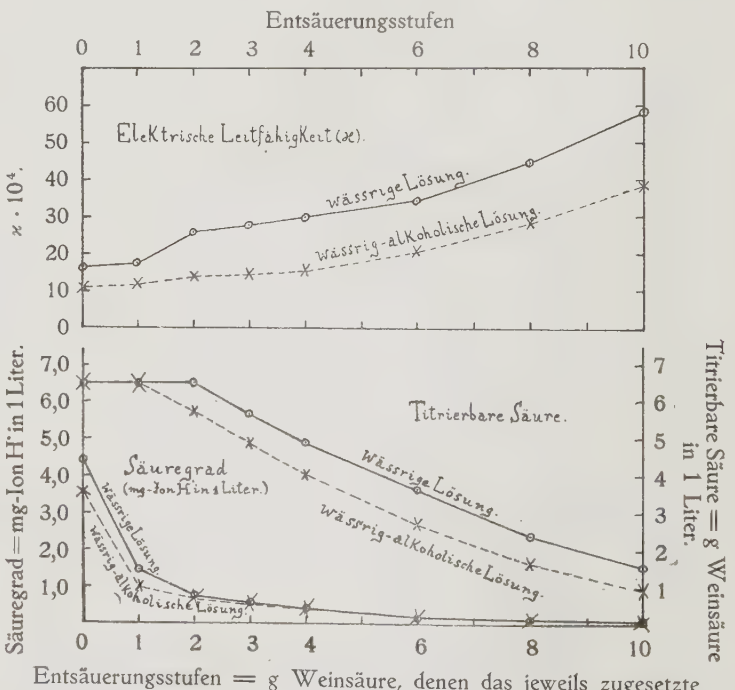
Da es mir inzwischen gelungen war eine anhydridfreie Milchsäure herzustellen, so wurden mit dieser dieselben Gleichgewichtsversuche wie oben angestellt, um über etwaige Unterschiede unterrichtet zu sein; über die Herstellung dieser Milchsäure finden sich alle näheren Angaben im III. Hauptteil dieser Arbeit. Die Ergebnisse der mit anhydridfreier Milchsäure ausgeführten Versuche sind in Tabelle 17 verzeichnet, und in Figur 9 »Säuregrad«, »Titrierbare Säure« und »Elektrische Leitfähigkeit« im Schaubilde (»wässerige Lösung«) wiedergegeben.

Der Verlauf der Kurven paßt sich dem bei den früheren Versuchen Gesagten an und bedarf daher keiner weiteren Erklärung. — Figur 10 zeigt dann den Vergleich zwischen den Entsäuerungsversuchen, die mit anhydrischer und denen, die mit anhydridfreier Milchsäure, in Verbindung mit Weinsäure, ausgeführt worden sind.

Außer den natürlich zu erwartenden höheren Werten der »Titrierbaren Säure« bei Verwendung der anhydridfreien Milchsäure, sind keine in Betracht kommenden Abweichungen, weder beim »Säuregrad« noch bei der »Elektrischen Leitfähigkeit«, — bei letzterer nur bei Stufe 0 eine mäßige Abnahme —, gegenüber der anhydrischen Milchsäure festzustellen.

Die Berechnung von h erfolgte nach Gleichung (27) und sind die in Tabelle 16 enthaltenen Versuchsergebnisse zu Grunde gelegt. In Gleichung (27) ist hier für die Dissociationskonstante der Äpfelsäure (k_m) die der Milchsäure $k_l = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ zu setzen, ferner für M = Gesamt-Äpfelsäure die Gesamt-Milchsäure = L. In Analogie mit den Berechnungen bei dem Weinsäure-Äpfelsäuregemisch

Figur 9.



Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) 3 promilligen Weinsäure- + 4,2 promilligen anhydridfreien Milchsäurelösung = 6,5‰ Weinsäurelösung (= 6,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Tabelle 16.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 3promilligen Weinsäurelösung + 4,2 promilligen Milchsäurelösung (»Gesamtwert«), äquivalent = 6,5 promilligen wässerigen Weinsäurelösung, bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 4,2 g Milchsäure (im Gesamtwert, d. h. freie Milchsäure + Anhydride) und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1-n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 ‰ Weinsäure + 4,2 ‰ Milchsäure (Gesamtwert)	—	—	—	—	—	—	15,80	5,93	5,93	27,65 bei + 80°	166,2	4,60	4,60	18,18	18,21
		—	—	—		—		15,80	5,93		27,68		4,60		18,23	
2	1.	1,0000	2	0	0	—	—	15,80	5,93	5,93	25,86		1,53	1,53	17,58	17,60
		1,0000	$3^3/_4$	0		—		15,80	5,93		25,78		1,53		17,63	
3	2.	2,0000	2	0	0	—	—	15,80	5,93	5,93	14,49		0,86	0,83	24,98	24,86
		2,0000	$2^1/_4$	0		—		15,80	5,93		13,53		0,80		24,74	
4	3.	3,0000	2	0,755	0,768	5,107	5,094	13,70	5,14	5,11	11,13		0,65	0,63	26,13	26,23
		3,0000	$3^3/_4$	0,780		5,080		13,54	5,08		10,17		0,61		26,33	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	1,496	1,485	4,302	4,314	11,44	4,29	4,31	8,75 bei + 90°	59,2	0,52	0,49	28,39	28,45
		4,0000	$1^3/_4$	1,474		4,326		11,53	4,33		7,72		0,46		28,51	
6	6.	6,0000	4	2,635	2,696	3,065	3,000	8,20	3,08	3,04	4,37		0,26	0,25	32,99	33,22
		6,0000	2	2,756		2,935		8,07	3,00		4,00		0,24		33,44	
7	8.	8,0000	2	3,729	3,742	1,877	1,863	5,17	1,94	1,90	2,49		0,15	0,15	44,93	45,21
		8,0000	$2^1/_4$	3,755		1,849		4,97	1,87		2,33		0,14		45,48	
8	10.	10,0000	$3^1/_2$	4,335	4,342	1,220	1,213	3,38	1,27	1,28	1,34		0,08	0,09	59,74	59,50
		10,0000	2	4,348		1,205		3,48	1,28		1,52		0,09		59,26	

Tabelle 17.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 4,2 promilligen anhydridfreien Milchsäurelösung, äquivalent = 6,5 promilligen wässerigen Weinsäurelösung, bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

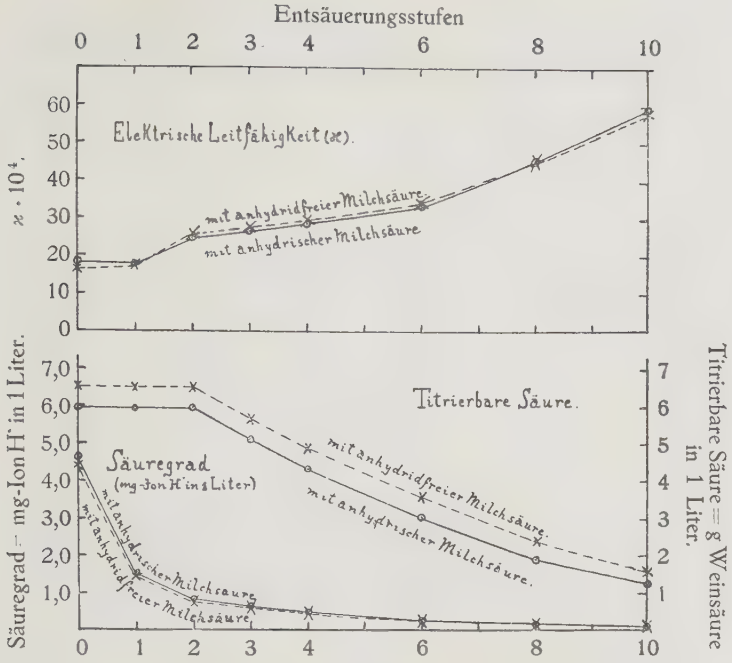
Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, anhydridfreier Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 4,2 g anhydridfreie Milchsäure und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g		Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter		20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter		Zucker-inversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter		Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$	
				Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte			Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 °/₀₀ Weinsäure + 4,2 °/₀₀ anhydridfreie Milchsäure	—	—	—	—	—	—	17,36	6,51	6,50	26,59 bei + 80°	166,2	4,42	4,41	15,91	16,24
		—	—	—		—		17,30	6,49		26,38		4,39		16,56	
2	1.	1,0000	2	0	0	0	0	17,32	6,50	6,50	23,70		1,40	1,44	17,23	17,17
		1,0000	1	0		0		17,32	6,50		24,78		1,47		17,10	
3	2.	2,0000	2	0	0	0	0	17,32	6,50	6,50	12,97		0,77	0,76	25,92	25,93
		2,0000	2	0		0		17,30	6,49		12,45		0,74		25,93	
4	3.	3,0000	4	0,769	0,744	5,665	5,692	15,06	5,65	5,67	9,96		0,59	0,58	26,92	27,26
		3,0000	4	0,719		5,719		15,15	5,69		9,69		0,57		27,60	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	1,528	1,470	4,884	4,926	13,02	4,88	4,90	6,88 bei + 90°	59,2	0,41	0,40	30,06	29,67
		4,0000	4	1,412		4,967		13,09	4,91		6,36		0,38		29,28	
6	6.	6,0000	2	2,724	2,637	3,542	3,637	9,59	3,60	3,63	3,31		0,20	0,19	34,03	34,15
		6,0000	2	2,549		3,732		9,72	3,65		2,85		0,17		34,27	
7	8.	8,0000	2	3,804	3,804	2,370	2,370	6,40	2,40	2,40	2,25		0,13	0,13	44,52	44,52
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	
8	10.	10,0000	2	4,581	4,581	1,526	1,526	4,19	1,57	1,57	1,52		0,09	0,09	58,01	58,01
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	

Figur 10.



Entsäuerungsstufen = g Weinsäure, denen das jeweils zugesetzte Dikaliumtartrat äquivalent ist.

Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen 3 promilligen Weinsäure- + 4,2 promilligen anhydrischen Milchsäurelösung und einer wässerigen 3 promilligen Weinsäure- + 4,2 promilligen anhydridfreien Milchsäurelösung = 6,5 % Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die angewandte Milchsäure enthielt: 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride (berechnet auf Milchsäure) = 89,67 % Gesamtgehalt.

(S. 19/20) wurden hier vernachläßigt und als weitgehend dissociiert angenommen: $[K_2C_4H_4O_6]$, $[KC_4H_4O_6']$, und $[KC_3H_5O_3]$; diese Vernachlässigungen werden sich auch hier wiederum bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit für die letzten Entsäuerungsstufen bemerkbar machen. Die so berechneten Werte für $[H^·]$ befinden sich in Tabelle 18; es ist wiederum eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten festzustellen.

Die Berechnung der übrigen Konzentrationen geschah nach den Gleichungen (28 bis 32); für m ist hier $l = [HC_3H_5O_3]$, für m' dagegen $l' = [C_3H_5O_3']$ zu setzen. Tabelle 19 verzeichnet die so berechneten Werte für die einzelnen Molekel- und Ionenarten, Figur 11 gibt sie in graphischer Darstellung wieder.

Der Konzentrationsverlauf in Figur 11 ist dem in Figur 7 recht ähnlich; auch hier wiederum eine starke Konzentrationszunahme der Kalium-Ionen.

Um die elektrische Leitfähigkeit rechnerisch zu ermitteln, wird die elektrolytische Beweglichkeit des Milchsäureions benötigt. Um diese zu erhalten, wird von der Beweglichkeit des Propionsäureions ausgegangen, die nach Kohlrausch und

Tabelle 18.

Berechnung des Säuregrades ($H^·$-Konzentration) einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 4,2 promilligen Milchsäurelösung, äquivalent = 6,5 promilligen Weinsäurelösung, bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Berechnung von $(H^·)$ erfolgte auf Grund der Gleichung (27) (vgl. Ableitung der Gleichung auf S. 19/20, an Stelle von k_m wurde hier die Dissociationskonstante der Milchsäure = $k_l = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ eingesetzt). Zum Vergleich sind die experimentell beobachteten Säuregrade aus Spalte 15 der Tabelle 16 beigefügt.

Weinsäure $k_1 = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$, Milchsäure $k_l = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$, gelöster nicht dissociierter Weinstein (u) = 0 für Stufe 0, = 0,130 für Stufe 1, = 0,260 für Stufe 2 bis 10. Angewandte Weinsäure (a) = $1{,}999 \cdot 10^{-2}$, angewandte Milchsäure (L) = $4{,}666 \cdot 10^{-2}$.

Nr.		Entsäuerungsstufen:							
		0	1	2	3	4	6	8	10
1	Angewandtes $K_2C_4H_4O_6$, $b \cdot 10^2$	0	0,6664	1,333	1,999	2,666	3,998	5,331	6,664
2	Ausgeschiedener Weinstein, $c \cdot 10^2$	—	0	0	1,112	2,150	3,903	5,417	6,285
3	$(a-b) \cdot 10^2$	1,999	1,333	0,666	0	— 0,667	— 1,999	— 3,332	—4,665
4	$[K^·] \cdot 10^2$ (= d = 2b − c − u)	—	1,203	2,406	2,626	2,922	3,833	4,985	6,783
5	$s \cdot 10^2$ (= w + w' + w'' = a + b − c − u)	1,999	2,536	3,072	2,626	2,255	1,834	1,653	2,118
6	Säuregrad ber. nach Gl. (27), $[H^·] \cdot 10^3$	4,60 [1]	1,59	0,79	0,57	0,40	0,18	0,08	0,03
7	Säuregrad beob. $[H^·] \cdot 10^3$ (= h)	4,60	1,53	0,83	0,63	0,49	0,25	0,15	0,09
8	Differenz zwischen beob. und ber. Säuregrad	0,00	— 0,06	+ 0,04	+ 0,06	+ 0,09	+ 0,07	+ 0,07	+0,06

[1] Unter Berücksichtigung der Volumvermehrung durch den aufgelösten Zucker.

Tabelle 19.

Berechnung des Konzentrationsverlaufes der einzelnen Molekel- und Ionenarten bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 4,2 promilligen Milchsäurelösung, äquivalent einer 6,5 promilligen wässerigen Weinsäurelösung, durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 17 und 18).

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	—	1,203	2,406	2,626	2,922	3,833	4,985	6,783
$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	0,460	0,159	0,079	0,057	0,040	0,018	0,008	0,003
$w' \cdot 10^2$	0,327	0,952	1,667	1,610	1,544	1,392	1,208	1,200
$w'' \cdot 10^2$	0,002	0,016	0,057	0,076	0,104	0,209	0,408	0,927
$w \cdot 10^2$	1,670	1,568	1,348	0,940	0,607	0,233	0,037	— 0,009
$l' \cdot 10^2$	0,129	0,378	0,703	0,920	1,210	2,042	2,936	3,734
$l \cdot 10^2$	4,537	4,288	3,963	3,746	3,456	2,624	1,730	0,932
$u \cdot 10^2$	—	0,130	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260
$(w'+w''+w+u) \cdot 10^2$ = Gesamtweinsäure $(l+l') = L \cdot 10^2$	1,999	2,666	3,332	2,886	2,515	2,094	1,913	2,378
= Gesamtmilchsäure	4,666	4,666	4,666	4,666	4,666	4,666	4,666	4,666
Löslichkeitsprodukt[1]) des Monokaliumtartrates (Weinsteins) $L_p \cdot 10^4$	—	—	—	(4,23)	(4,51)	(5,34)	(6,02)	(7,14)

[1]) Das Löslichkeitsprodukt wird hier zu hoch gefunden, weil sowohl undissociiertes Dikaliumtartrat, wie besonders undissociiertes Kaliumlaktat vernachlässigt und demzufolge $[K^{\cdot}]$ zu hoch angenommen wurde.

Holborn[1]) für $+ 18^0 = 31$ beträgt. Da der Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff in organische Säuren die Beweglichkeit etwas verringert[2]), so kann für das Milchsäure-Ion (Oxypropionsäure-Ion) der Wert für dessen Beweglichkeit bei $+ 18^0 = 30$ angenommen werden. Berechnet man mit Hilfe dieses Wertes λ_∞ für Milchsäure und sodann die Affinitätskonstante k für Milchsäure nach der Formel: $k = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda) \cdot v}$, so ergeben sich zufriedenstellende Werte für k. (vgl. auch S. 22).

Danach lautet die Formel:

$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^{\cdot}] + 0{,}0646 \cdot [K^{\cdot}] + \\ + 0{,}030 \cdot [C_3H_5O_3'] + 0{,}031 \cdot [C_4H_5O_6'] + \\ + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot [C_4H_4O_6''].$$

Tabelle 20 enthält die Ergebnisse der Berechnung und die experimentell gefundenen Werte; die Übereinstimmung ist eine gute, bis auf die letzten Stufen, und verweise ich dabei auf die bei der 3 promilligen Weinsäure + 6,2533 promilligen Äpfelsäure in wässeriger Lösung gegebene Erklärung (S. 22; statt Kaliummalat ist natürlich hier Kaliumlaktat zu lesen.)

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl., S. 214.

[2]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, II,1 S. 680.

Tabelle 20.

Elektrische Leitfähigkeit der Gleichgewichtslösungen bei der stufenweisen Entsäuerung einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 4,2 promilligen Milchsäurelösung, äquivalent = 6,5 promilligen wässerigen Weinsäurelösung durch Dikaliumtartrat.

(Vgl. Tabelle 17 und 19.)

Die spezifische Leitfähigkeit bei $+ 18^0$ wurde aus den Konzentrationen und elektrolytischen Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten nach der Formel:

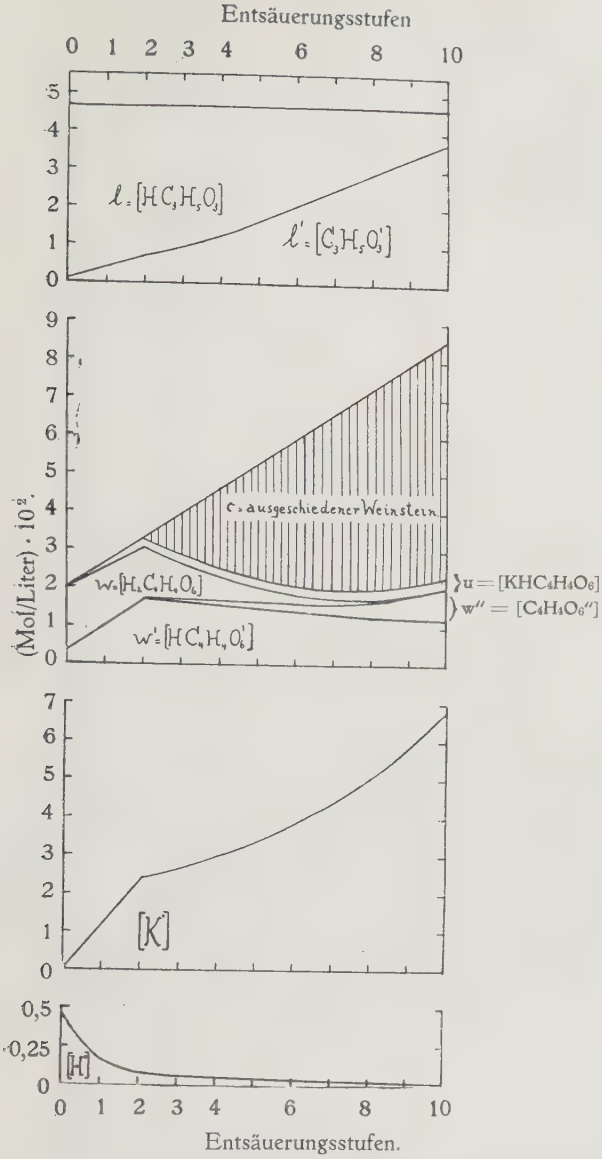
$$\varkappa_{18^0} = 0{,}315 \cdot [H^{\cdot}] + 0{,}0646 \cdot [K^{\cdot}] + 0{,}030 \cdot [C_3H_5O_3'] + \\ + 0{,}031 \cdot [C_4H_5O_6'] + 0{,}0556 \cdot 2 \cdot [C_4H_4O_6'']$$

berechnet und mit den in Tabelle 17, Spalte 17 verzeichneten Messungen verglichen.

Entsäuerungsstufe	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ berechnet	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$ gemessen	Differenz
0	15,9	16,2	— 0,3
1	17,2	17,2	± 0,0
2	26,2	25,9	+ 0,3
3	27,4	27,3	+ 0,1
4	29,7	29,7	± 0,0
6	38,1	34,2	+ 3,9[1])
8	49,7	44,5	+ 5,2[1])
10	69,2	58,0	+ 11,2[1])

[1]) Die Werte der berechneten Leitfähigkeiten sind in den letzten Stufen zu hoch gefunden; dies rührt daher, daß Dikaliumtartrat und besonders Kaliumlaktat als vollständig dissociiert angenommen sind, was aber, je nach der Stufe, nur zu 80 bis 90% der Fall ist.

Figur 11.



Konzentration der einzelnen Molekel- und Ionenarten einer wässerigen 3promilligen Weinsäure- + 4,2-promilligen Milchsäurelösung = 6,5 ‰ Weinsäure-lösung (= 6,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

(Die Konzentration der H'-Ionen ist der Deutlichkeit halber in viermal so großem Maßstabe gezeichnet.)

6. 3 promillige Weinsäure + 4,2 promillige Milchsäure in wässerig-alkoholischer Lösung.

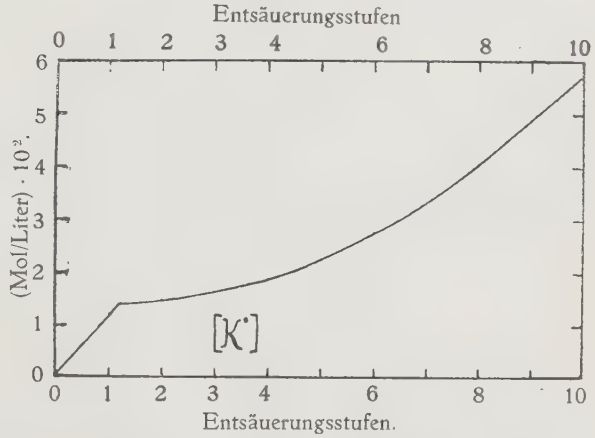
Versuchsanordnung und Konzentrationen waren, bis auf den Zusatz von 80 g Äthylalkohol auf 1 Liter Lösung, die gleichen wie bei der wässerigen Lösung; die angewandte Milchsäure war anhydridfrei. Tabelle 22 enthält die Daten der Versuchsreihe; aus Figur 9 (»wässerig-alkoholische Lösung«) ist der Verlauf der Kurven ersichtlich und nach dem bisherigen ohne weiteres verständlich.

Aus den gleichen Gründen wie bei dem Weinsäure - Äpfelsäure - Gemisch in wässerig-alkoholischer Lösung unterblieb auch hier die Berechnung bis auf die Konzentration der Kalium-Ionen, (nach Gleichung [23]), die Tabelle 21 enthält und in Figur 12 im Schaubilde wiedergegeben ist.

Tabelle 21.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	0	1,203	1,482	1,637	1,896	2,775	4,043	5,753

Figur 12.



Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäure- + 4,2-promilligen anhydridfreien Milchsäurelösung = 6,5 ‰ Weinsäurelösung (= 6,5 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

Aus Tabelle 21 und Figur 12 ist die Zunahme der Konzentration der Kalium-Ionen wieder deutlich ersichtlich.

7. 3 promillige Weinsäure + 3,1266 promillige Äpfelsäure + 2,1 promillige Milchsäure in wässeriger Lösung.

Die bisherigen Gleichgewichtsversuche erstreckten sich auf das Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat, zwischen Weinsäure und Äpfelsäure und diesem Salz, und zwischen Weinsäure und Milchsäure und Dikaliumtartrat. Nunmehr wurde ein Gemisch der erwähnten 3 Säuren hergestellt und zwar bestand dieses aus: 3 g Weinsäure, 3,1266 g Äpfelsäure und 2,1 g Milchsäure in 1 Liter Lösung, äquivalent = 8,25 g Weinsäure; bei der Herstellung der Entsäuerungsgemische wurde die Milchsäure in ihrem »Gesamtwert« zu 92,20 % angewendet, wovon 74,70 % freie Milchsäure und 17,50 % Anhydride. In der Ausführung der Versuche bestand gegen früher kein Unterschied; die Er-

Tabelle 22.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäurelösung + 4,2promilligen anhydridfreien Milchsäurelösung, äquivalent = 6,5promilligen Weinsäurelösung, bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

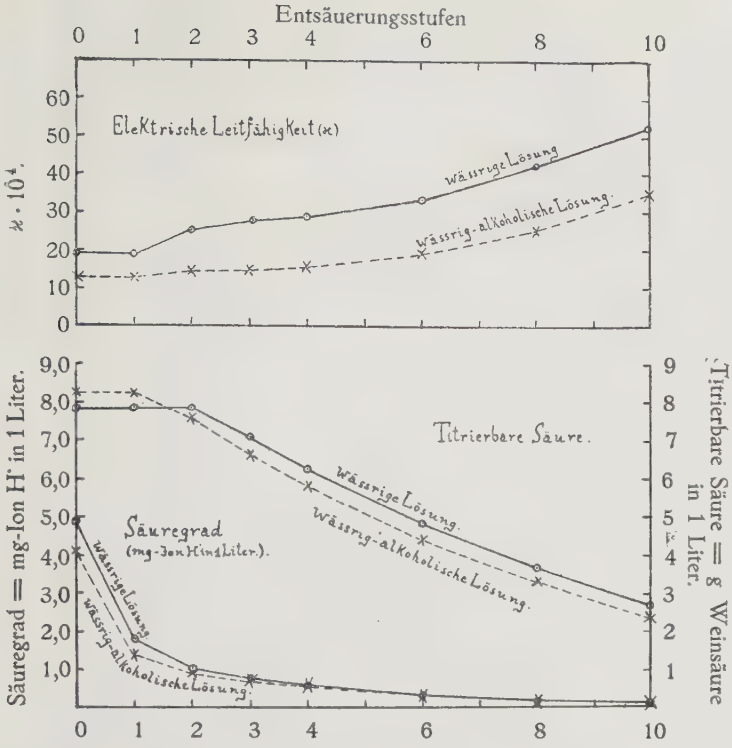
Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, anhydridfreier Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach Zusatz des Äthylalkohols und nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 4,2 g Milchsäure, 80 g Äthylalkohol und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g		Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter		20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter		Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter		Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$	
				Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte			Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 ‰ Weinsäure + 4,2 ‰ anhydridfreie Milchsäure	— —	— —	— —	—	— —	—	17,36 17,33	6,50 6,50	6,50	19,62 19,86 } bei + 80°	} 180,0	3,53 3,58	3,56	11,08 10,85	10,97
2	1.	1,0000 1,0000	2 0	0 0	0	— —	—	17,26 17,33	6,49 6,50	6,50	15,48 14,75		1,03 0,98	1,01	11,81 12,03	11,92
3	2.	2,0000 2,0000	3 3	0,716 0,703	0,710	5,723 5,737	5,730	15,24 15,31	5,74 5,75	5,75	11,27 9,96		0,75 0,66	0,71	13,72 13,77	13,75
4	3.	3,0000 3,0000	4 3	1,505 1,540	1,523	4,866 4,828	4,847	13,03 12,93	4,89 4,85	4,87	7,98 7,03		0,53 0,47	0,50	14,33 14,20	14,27
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000 4,0000	4 3½	2,238 2,292	2,265	4,067 4,011	4,039	10,76 10,74	4,04 4,03	4,04	6,34 5,50 } bei + 90°	66,5	0,43 0,37	0,40	14,94 15,38	15,16
6	6.	6,0000 6,0000	2 3½	3,489 3,510	3,500	2,712 2,688	2,700	7,19 7,24	2,70 2,72	2,71	3,09 2,67		0,21 0,18	0,20	20,17 20,65	20,41
7	8.	8,0000 8,0000	2 2	4,468 4,462	4,465	1,649 1,677	1,663	4,39 4,54	1,65 1,70	1,68	1,64 1,34		0,11 0,09	0,10	27,84 28,43	28,14
8	10.	10,0000 10,0000	3 3	5,099 5,151	5,125	0,962 0,906	0,934	2,48 2,58	0,93 0,97	0,95	0,88 1,01		0,06 0,07	0,07	37,85 38,67	38,26

Figur 13.

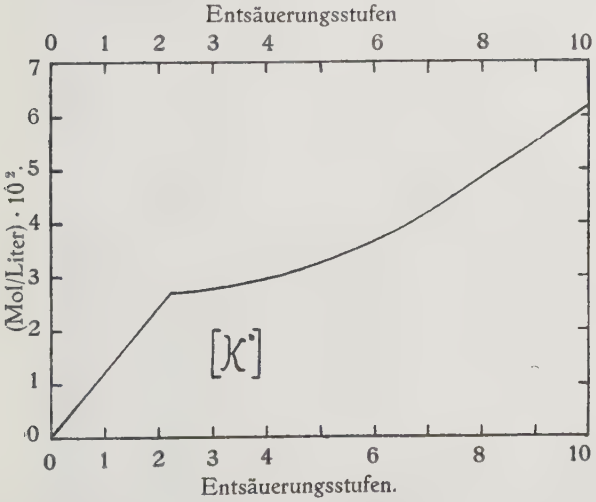


Entsäuerungsstufen = g Weinsäure, denen das jeweils zugesetzte Dikaliumtartrat äquivalent ist.

Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) 3promilligen Weinsäure- + 3,1266promilligen Äpfelsäure- + 2,1promilligen Milchsäurelösung = 8,25 ‰ Weinsäurelösung (= 8,25 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Bei der wässerigen Lösung wurde anhydrische Milchsäure verwendet, bei der wässerig-alkoholischen dagegen anhydridfreie; die anhydrische Milchsäure enthielt: 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride (berechnet auf Milchsäure) = 89,67 % Gesamtgehalt.

Figur 14.



Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerigen 3promilligen Weinsäure- + 3,1266 ‰ Äpfelsäure- + 2,1 ‰ Milchsäurelösung = 8,25 ‰ Weinsäurelösung (= 8,25 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

gebnisse enthält Tabelle 25, die graphische Darstellung dazu Figur 13 (»wässerige Lösung«). Der Verlauf der Kurven unterscheidet sich in seinem Charakter kaum von dem der bisherigen Säuregemische.

Eine Berechnung der hier auftretenden Gleichgewichte habe ich nicht ausgeführt, da infolge der nötigen vereinfachenden Annahmen, um nicht Gleichungen dritten und vierten Grades zu erhalten, und der Art der Berechnung, in Form von Näherungsgleichungen, bei einem Gemische von drei Säuren zu große Ungenauigkeiten auftreten würden. Ich habe daher nur die Konzentration der Kalium-Ionen nach der Gleichung (23): $[K'] = 2b - c - u$ ermittelt, in Tabelle 23 zusammengestellt und in Figur 14 aufgezeichnet, wobei sich abermals eine beständige und beträchtliche Zunahme der Kalium-Ionen ergibt; es sind natürlich auch hierbei die auf S. 19 und 27 erwähnten »Vernachlässigungen« zu berücksichtigen.

Tabelle 23.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K'] \cdot 10^2$	0	1,203	2,406	2,762	2,960	3,677	4,833	6,130

8. 3promillige Weinsäure + 3,1266promillige Äpfelsäure + 2,1promillige Milchsäure in wässerig-alkoholischer Lösung.

Gegenüber den wässerigen Lösungen gleicher Zusammensetzung, enthielten diese Lösungen außerdem 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung; auch wurde hierbei anhydridfreie Milchsäure verwendet. Tabelle 26 gibt die Übersicht über diese Versuchreihen wieder, in Figur 13 (»wässerig-alkoholische Lösung«) sind die Ergebnisse im Schaubilde dargestellt.

Die folgende Tabelle 24 gibt sodann noch Aufschluß über die Konzentration der Kalium-Ionen (berechnet nach Gleichung [23]), im Zusammenhang mit Figur 15.

Tabelle 24.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K'] \cdot 10^2$	0	1,203	1,721	1,742	1,966	2,748	3,896	5,329

Tabelle 25.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 3 promilligen Weinsäurelösung + 3,1266 promilligen Äpfelsäurelösung, + 2,1 promilligen Milchsäurelösung (»Gesamtwert«), äquivalent = 8,25 promilligen wässerigen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 3,1266 g Äpfelsäure, 2,1 g Milchsäure (im Gesamtwert, d. h. freie Milchsäure + Anhydride) und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 ‰ Weinsäure + 3,1266 ‰ Äpfelsäure + 2,1 ‰ Milchsäure	—	—	—	—	—	—	20,87	7,83	7,85	29,67 bei + 80°	166,2	4,93	4,90	19,18	19,11
		—	—	—		—		20,96	7,86		29,32		4,87		19,03	
2	1. Entsäuerungsstufe	1,0000	2¾	0	0	—	—	20,87	7,83	7,85	30,28		1,79	1,80	18,53	18,51
		1,0000	4	0		—		20,96	7,86		30,53		1,81		18,49	
3	2.	2,0000	3	0	0	—	—	20,87	7,83	7,85	16,41		0,97	1,01	25,72	25,58
		2,0000	4½	0		—		20,96	7,86		17,54		1,04		25,43	
4	3.	3,0000	3¾	0,687	0,674	7,083	7,113	18,89	7,09	7,11	12,94		0,77	0,78	27,61	27,66
		3,0000	4½	0,661		7,143		19,00	7,13		13,29		0,79		27,70	
5	4.	4,0000	4½	1,436	1,458	6,270	6,262	16,72	6,27	6,27	10,13 bei + 90°	59,2	0,60	0,59	28,73	28,73
		4,0000	5	1,480		6,253		16,70	6,27		9,74		0,58		28,72	
6	6.	6,0000	2	2,795	2,805	4,794	4,800	12,83	4,82	4,83	5,34		0,32	0,32	33,49	33,65
		6,0000	2	2,814		4,805		12,89	4,84		5,23		0,31		33,80	
7	8.	8,0000	2	3,854	3,847	3,644	3,668	9,86	3,70	3,70	3,08		0,18	0,17	42,54	42,47
		8,0000	2¾	3,840		3,691		9,86	3,70		2,53		0,15		42,40	
8	10.	10,0000	2	4,674	4,793	2,753	2,641	7,25	2,72	2,69	1,63		0,09	0,09	52,82	52,45
		10,0000	2	4,911		2,529		7,08	2,66		1,52		0,09		52,07	

Tabelle 26.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerig-alkoholischen 3 promilligen Weinsäurelösung + 3,1266 promilligen Äpfelsäurelösung + 2,1 promilligen Milchsäurelösung (anhydridfrei) äquivalent = 8,25 promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

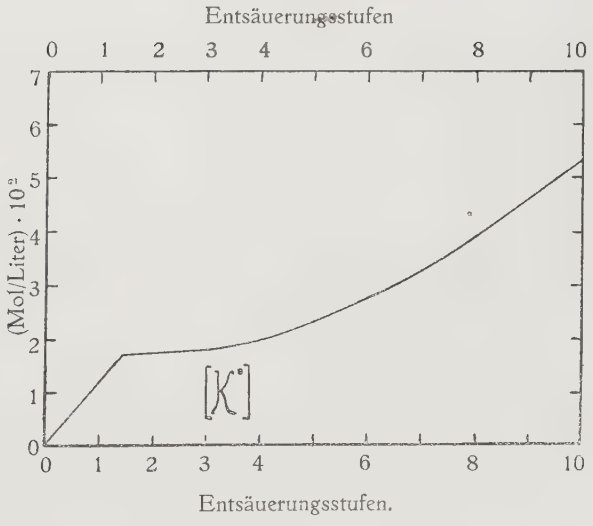
Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Weinsäure, Äpfelsäure, anhydridfreier Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach Zusatz des Äthylalkohols und nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 3 g Weinsäure, 3,1266 g Äpfelsäure, 2,1 g anhydridfreie Milchsäure, 80 g Äthylalkohol und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

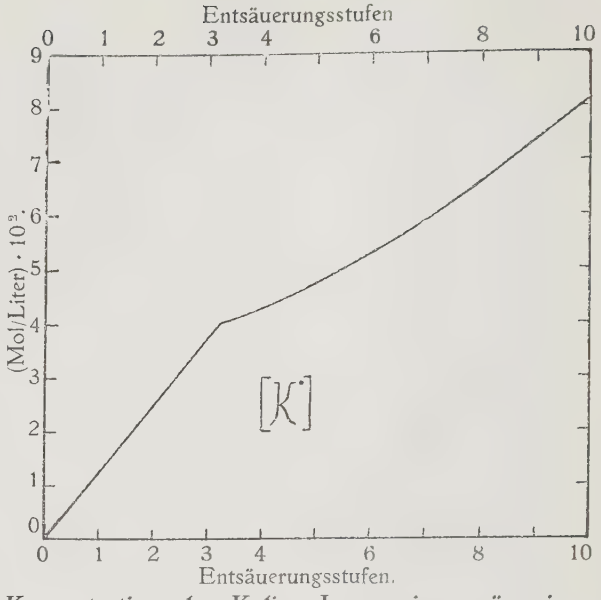
Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1 n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	3 ‰ Weinsäure + 3,1266 ‰ Äpfelsäure + 2,1 ‰ Milchsäure	—	—	—	—	—	—	21,95	8,24	8,25	23,05 bei + 80°	180,0	4,15	4,10	12,43	12,47
		—	—	—		—		22,01	8,26		22,48 bei + 80°	180,0	4,05		12,51	
2	1.	1,0000	2	0	0	—	—	21,95	8,24	8,25	20,66		1,37	1,36	12,77	12,79
		1,0000	—	—		—		21,98	8,25		20,30		1,35		12,80	
3	2.	2,0000	2	0,544	0,545	7,660	7,659	20,41	7,66	7,66	14,24		0,95	0,93	14,74	14,82
		2,0000	2	0,546		7,658		20,41	7,66		13,69		0,91		14,89	
4	3.	3,0000	2	1,452	1,451	6,673	6,675	17,74	6,66	6,64	10,61		0,71	0,71	14,76	14,78
		3,0000	2½	1,449		6,677		17,64	6,62		10,53		0,70		14,79	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	2,216	2,217	5,844	5,844	15,56	5,84	5,85	8,11 bei + 90°	66,5	0,54	0,56	15,37	15,34
		4,0000	2	2,217		5,843		15,63	5,86		8,57 bei + 90°	66,5	0,57		15,30	
6	6.	6,0000	2	3,518	3,518	4,430	4,430	11,82	4,43	4,43	4,65		0,31	0,31	19,16	19,16
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	
7	8.	8,0000	2	4,566	4,566	3,290	3,290	8,83	3,32	3,32	2,42		0,16	0,16	25,81	25,81
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	
8	10.	10,0000	2½	5,418	5,418	2,367	2,367	6,48	2,43	2,43	1,21		0,08	0,08	34,94	34,94
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	

Figur 15.



Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerig-alkoholischen 3promilligen Weinsäure- + 3,1266 ‰ Äpfelsäure- + 2,1 ‰ Milchsäurelösung = 8,25 ‰ Weinsäurelösung (= 8,25 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

Figur 16.



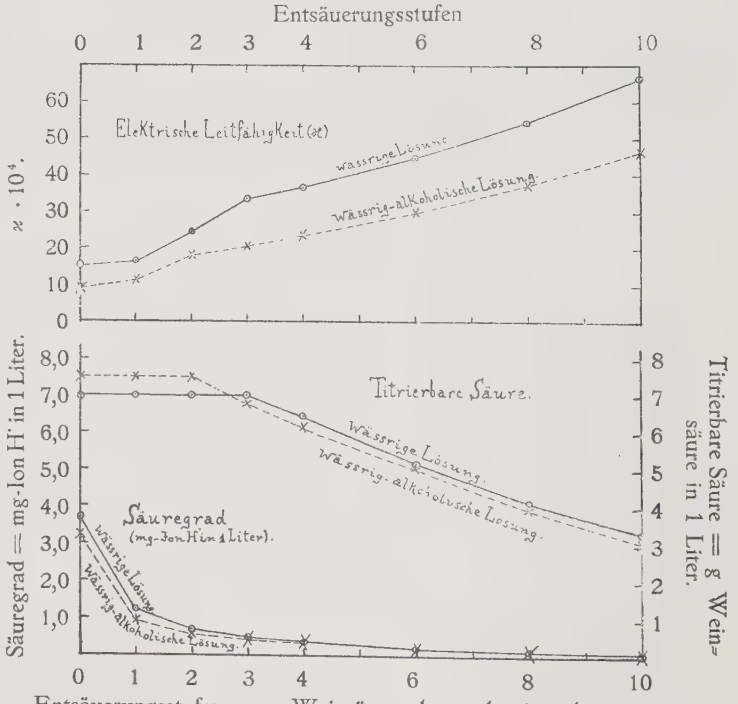
Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerigen 4,467 ‰ Äpfelsäure- + 3 ‰ Milchsäurelösung = 7,5 ‰ Weinsäurelösung (= 7,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat

9. 4,467 promillige Äpfelsäure + 3 promillige Milchsäure in wässeriger Lösung.

Schließlich wurden noch Versuche ausgeführt über die Gleichgewichtszustände zwischen Äpfelsäure und Milchsäure und Dikaliumtartrat; die Lösungen enthielten 4,467 g Äpfelsäure und 3,0 g Milchsäure in 1 Liter Lösung; dies entspricht = 7,5 g Weinsäure in 1 Liter. Der »Gesamtwert« der hier benutzten Milchsäure betrug: 91,42 % und setzte sich zusammen aus 73,84 % freie Milchsäure und 17,58 % Anhydride. Tabelle 27 und Figur 17 (»wässerige Lösung«) geben Aufschluß über die Ergebnisse dieser Versuche.

Wenn auch der Verlauf der Kurven im allgemeinen dem der anderen Versuche ähnelt, so sei doch hervorgehoben, daß die Weinsteinabscheidung hier erst auf der vierten Stufe beginnt, und die Kurve für die elektrische Leitfähigkeit beträchtlicher ansteigt; beides hängt in ursächlichem Zusammenhang, und ist die starke Zunahme der Leitfähigkeit wohl in erster Linie der hier besonders hervortretenden Anreicherung der Kalium-Ionen in der Lösung, bedingt durch den späten Beginn der Weinsteinabscheidung, zuzuschreiben. Tabelle 29 und Figur 16, die die Konzentration der Kalium-Ionen (nach Gleichung [23] berechnet),

Figur 17.



Der Rückgang des Säuregrades einer wässerigen und wässerig-alkoholischen (80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) 4,467promilligen Äpfelsäure- + 3promilligen Milchsäurelösung = 7,5 ‰ Weinsäurelösung (= 7,5 g Weinsäure in 1 Liter Lösung) bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Bei der wässerigen Lösung wurde anhydrische Milchsäure verwendet, bei der wässerig-alkoholischen dagegen anhydridfreie; die anhydrische Milchsäure enthielt: 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride (berechnet auf Milchsäure) = 89,67 % Gesamtgehalt.

Tabelle 27.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerigen 4,467 promilligen Äpfelsäurelösung + 3 promilligen Milchsäurelösung (»Gesamtwert«), äquivalent = 7,5 promilligen wässerigen Weinsäurelösung bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Äpfelsäure, Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 4,467 g Äpfelsäure, 3 g Milchsäure (im Gesamtwert, d. h. freie Milchsäure + Anhydride) und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1-n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	4,467 ‰ Äpfelsäure + 3 ‰ Milchsäure	—	—	—		—		18,59	6,97		22,45		3,73		15,33	
		—	—	—	—	—	—	18,69	7,01	6,99	22,10 bei + 80°	166,2	3,67	3,70	15,04	15,19
2	1.	1,0000	2	0		—		18,59	6,97		20,90		1,24		16,49	
		1,0000	1	0	0	—	—	18,67	7,00	6,99	20,06		1,19	1,22	16,25	16,37
3	2.	2,0000	1	0		—		18,59	6,97		11,64		0,69		24,37	
		2,0000	2	0	0	—	—	18,75	7,03	7,00	11,98		0,71	0,70	24,49	24,43
4	3.	3,0000	1	0		—		18,59	6,97		8,10		0,48		33,44	
		3,0000	2	0	0	—	—	18,73	7,03	7,00	7,92		0,47	0,48	33,41	33,43
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	0,516		6,448		17,12	6,42		6,64		0,39		36,84	
		4,0000	4	0,549	0,533	6,403	6,426	17,20	6,45	6,44	6,60 bei + 90°	59,2	0,39	0,39	36,65	36,75
6	6.	6,0000	2	1,676		5,151		13,84	5,19		3,78		0,22		44,91	
		6,0000	5	1,691	1,684	5,173	5,162	13,84	5,19	5,19	3,60		0,21	0,22	44,49	44,70
7	8.	8,0000	2	2,665		4,108		11,04	4,14		2,17		0,13		54,50	
		8,0000	5	2,627	2,646	4,156	4,132	11,12	4,17	4,16	2,35		0,14	0,14	54,58	54,54
8	10.	10,0000	2	3,430		3,247		8,82	3,31		1,51		0,09		66,68	
		10,0000	2	3,392	3,411	3,325	3,286	9,00	3,38	3,35	1,42		0,08	0,09	66,52	66,59

Tabelle 28.

Rückgang des Säuregrades (H'-Konzentration) einer wässerig-alkoholischen 4,467 promilligen Äpfelsäurelösung + 3 promilligen Milchsäurelösung (anhydridfrei), äquivalent = 7,5 promilligen wässerig-alkoholischen Weinsäurelösung, bei stufenweisem Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Versuchsanordnung: 1. Erlenmeyerkolben von 367,15 ccm Inhalt wurden mit so viel konzentrierter wässeriger Lösung von Äpfelsäure, anhydridfreier Milchsäure und Dikaliumtartrat beschickt, daß die Lösung nach Zusatz des Äthylalkohols und nach dem Auffüllen mit reinem CO_2-freiem Wasser, auf 1 Liter berechnet, 4,467 g Äpfelsäure, 3 g anhydridfreie Milchsäure, 80 g Äthylalkohol und so viel Dikaliumtartrat enthielt, wie in Spalte 3 angegeben ist. Dann wurde der Kolben ungefähr 2 Tage bei + 18° im Thermostaten geschüttelt, hierauf die Lösung im Goochschen Tiegel abfiltriert, der Niederschlag nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen und das Filtrat titriert.

2. Vom Filtrat wurde die elektrische Leitfähigkeit bei + 18° gemessen und die H'-Konzentration durch Zuckerinversion bestimmt. Hierzu wurden 10 g Rübenzucker im Filtrat gelöst und mit diesem die Lösung auf das Volum 100 ccm aufgefüllt.

Elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers bei + 18° $\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nummer	Entsäuerungsstufen	Der Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ entspricht in 1 Liter Gramm Weinsäure	Dauer des Schüttelns bei + 18° Tage	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Einzelwerte	Niederschlag im 367,15-ccm Kölbchen g Mittelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus dem Niederschlag berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	20 ccm Filtrat neutralisieren 0,1—n NaOH ccm	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Einzelwerte	Aus der Titration berechnete titrierbare Säure, ausgedrückt als g-Weinsäure in 1 Liter Mittelwerte	Zuckerinversionskonstante $k \cdot 10^3$	Umrechnungsfaktor	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Einzelwerte	Säuregrad des Filtrates mg-Ion H' in 1 Liter Mittelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Einzelwerte	Elektrische Leitfähigkeit des Filtrates bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ Mittelwerte
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	4,467 ‰ Äpfelsäure + 3 ‰ Milchsäure	—	—	—	—	—	—	20,01	7,51	7,50	17,94 bei + 80°	180,0	3,23	3,24	9,16	9,19
		—	—	—		—		19,97	7,49		18,04		3,25		9,21	
2	1.	1,0000	—	—	—	—	—	19,98	7,50	7,50	13,07		0,87	0,91	11,45	11,54
		1,0000	—	—		—		19,99	7,50		14,24		0,94		11,63	
3	2.	2,0000	2	0	0	—	—	19,99	7,50	7,50	8,39		0,56	0,59	18,23	18,18
		2,0000	1	0		—		20,00	7,50		9,17		0,61		18,13	
4	3.	3,0000	2	0,624	0,626	6,822	6,821	18,10	6,79	6,80	6,62		0,44	0,45	20,61	20,61
		3,0000	2½	0,627		6,819		18,12	6,80		6,76		0,45		20,61	
5	4. Entsäuerungsstufe	4,0000	2	1,232	1,234	6,162	6,160	16,31	6,12	6,13	5,04 bei + 90°	66,5	0,34	0,36	22,97	23,08
		4,0000	2	1,236		6,158		16,33	6,13		5,56		0,37		23,18	
6	6.	6,0000	2	2,273	2,273	5,032	5,032	13,60	5,11	5,11	3,27		0,22	0,22	29,60	29,60
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	
7	8.	8,0000	2	3,286	3,286	3,931	3,931	10,61	3,98	3,98	1,95		0,13	0,13	37,27	37,27
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	
8	10.	10,0000	2	4,141	4,141	3,004	3,004	8,07	3,03	3,03	1,26		0,08	0,08	46,48	46,48
		—	—	—		—		—	—		—		—		—	

wiedergeben, bestätigen die vorher ausgesprochene Vermutung.

Tabelle 29.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	0	1,203	2,406	3,738	4,299	5,299	6,572	8,130

10. 4,467 promillige Äpfelsäure + 3 promillige Milchsäure in wässerig-alkoholischer Lösung.

Außer dem Zusatz von 80 g Äthylalkohol auf 1 Liter Lösung und der Verwendung anhydridfreier Milchsäure, bestand bei diesen Versuchen keine Änderung im Vergleich zu denen in wässeriger Lösung. Tabelle 28 und Figur 13 (»wässerig-alkoholische Lösung«) geben die Übersicht über die Versuchsergebnisse in tabellarischer und bildlicher Darstellung.

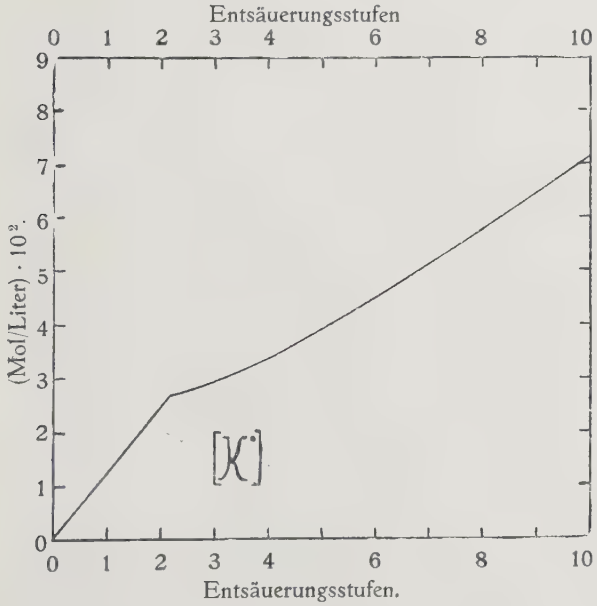
Abweichungen vom Verlauf der Kurven, wie er nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war, sind nicht vorhanden.

Die Anreicherung von Kalium-Ionen (berechnet nach Gleichung [23]), ist auch in diesen Lösungen eine recht beträchtliche, wie aus Tabelle 30 und Figur 18 hervorgeht.

Tabelle 30.

	Entsäuerungsstufen:							
	0	1	2	3	4	6	8	10
$[K^{\cdot}] \cdot 10^2$	0	1,203	2,510	2,936	3,389	4,553	5,749	7,178

Figur 18.



Konzentration der Kalium-Ionen einer wässerig-alkoholischen 4,467 ‰ Äpfelsäure- + 3 ‰ Milchsäurelösung = 7,5 ‰ Weinsäurelösung (= 7,5 g Weinsäure und 80 g Äthylalkohol in 1 Liter Lösung) bei steigendem Zusatz von Dikaliumtartrat.

c) Zusammenfassung.

1. Die bei der stufenweisen Entsäuerung von 3promilliger Weinsäure und den Säuregemischen durch Dikaliumtartrat in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung beobachteten Erscheinungen stimmen, was den Rückgang des Säuregrades und der Titrierbaren Säure betrifft, im allgemeinen mit den Beobachtungen von Th. Paul[1]) an 10promilliger wässeriger und wässerig-alkoholischer Weinsäurelösung überein.

2. Dagegen ergab sich abweichendes Verhalten hinsichtlich der Konzentration der Kalium-Ionen in den Lösungen. Während bei den Entsäuerungsversuchen an 10promilliger Weinsäurelösung das zugefügte Dikaliumtartrat zum größten Teil in Form von Weinstein wieder ausgeschieden wurde, und dadurch keine nennenswerte Zunahme der Kalium-Ionen erfolgte, liegen hier die Verhältnisse anders. Die in den Säuregemischen (wie auch im Wein) enthaltene Äpfel- und Milchsäure bildet mit dem Dikaliumtartrat — besonders wenn der Zusatz dieses Salzes den ihm äquivalenten Gehalt der Lösungen an Weinsäure (3promillige, Stufe 3) überschritten hat —, zum großen Teile Kaliummalate und Kaliumlaktat, die leicht löslich sind und daher aus den Lösungen nicht ausgeschieden werden. Dies hat die aus den Figuren 4, 5, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 16 und 18 ersichtliche beträchtliche Zunahme der Kalium-Ionen zur Folge. Es muß Geschmacksprüfungen am Weine überlassen werden, welchen Einfluß diese starke Vermehrung der Kalium-Ionen auf den Wohlgeschmack des Weines ausübt.

3. Aus den Figuren 7 und 11 geht deutlich hervor, daß die freie Äpfelsäure bzw. Milchsäure in den Säuregemischen bei der Entsäuerung mit Dikaliumtartrat zum größten Teile übergeführt werden in Malat-Ion bzw. Laktat-Ion. Auch diese Feststellung dürfte zweifellos nicht ohne Einfluß auf den Geschmack des Weines sein. So wird schon in einer Abhandlung von L. Grünhut[2]) aus dem Jahre 1897, bei Besprechung der Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk, erwähnt, daß, wenn es bis zur dauernden Bildung von äpfelsaurem Kalk gekommen ist, der Geschmackscharakter des Weines deutlich in unangenehmer Weise beeinflußt wird. Eine sinngemäße Anwendung ergibt sich hieraus wohl auch für das äpfelsaure Kali, soll aber ebenfalls Geschmacksproben am Weine vorbehalten bleiben. Von den Ergebnissen der unter 2 und 3 angeregten Geschmacksproben wird es im wesentlichen abhängen, inwieweit sich dieses Entsäuerungsverfahren für die Praxis eignet.

---

[1]) Z. f. Elektroch., Bd. 23, S. 85/86 (1917),

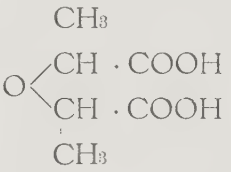
[2]) L. Grünhut, Die Chemie des Weines, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 2. Band, S. 109/110 (1897).

III. Das physikalisch-chemische Verhalten von Milchsäure in wässeriger Lösung.

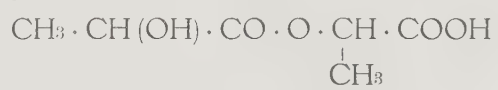
Bei einem Teil der Entsäuerungsversuche wurde Milchsäure des Handels verwendet, die stets einen gewissen Prozentsatz von Anhydriden enthält; eine konzentrierte Milchsäure, die frei ist von Anhydriden, gibt es nicht.

Ich möchte an dieser Stelle zunächst einige theoretische Betrachtungen über die Anhydride der Milchsäure vorausschicken. Die α-Oxypropionsäure oder Milchsäure: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ gehört zu den α-Oxysäuren, und besitzt als solche sowohl eine Hydroxyl- wie eine Carboxylgruppe; es können daher Anhydridbildungen erfolgen durch Reaktion zweier Hydroxylgruppen oder zweier Carboxylgruppen untereinander und von Carboxyl- auf Hydroxylgruppen.

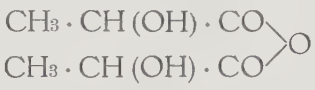
1. Beteiligen sich nur die Hydroxylgruppen, so erhalten wir die Dimilchsäure:



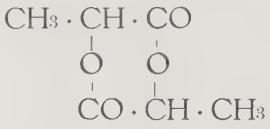
2. Tritt eine Carboxylgruppe mit einer Hydroxylgruppe in Reaktion, so entsteht die Lactylmilchsäure (offene Estersäure):



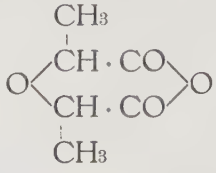
3. Sind beide Carboxylgruppen beteiligt, so bildet sich das Milchsäureanhydrid:



4. Vereinigen sich wechselweise 2 Carboxylgruppen und 2 Hydroxylgruppen, so ergibt dies einen geschlossenen (cyklischen) Doppelester, das Lactid:



5. Schließlich können sich Carboxyl- mit Carboxylgruppe und Hydroxyl- mit Hydroxylgruppe verbinden und wir erhalten das Dimilchsäureanhydrid:



Auf diese theoretischen Erörterungen, die sich auf den Fall beschränken, daß 2 Molekeln Milchsäure in Reaktion treten, werde ich später noch zurückkommen. Werden nun, wie es z. B. bei den vorangegangenen Entsäuerungsversuchen zum Teil geschah, diese Anhydride nicht berücksichtigt, so läßt dies Zweifel an der Richtigkeit der Messungen aufkommen und es war daher mein Bestreben diesen unsicheren Faktor auszuschalten, wenn möglich also eine »anhydridfreie«[1]) Milchsäure, wenigstens in wässeriger Lösung und in nicht zu geringer Konzentration, auf einfachste Art zu erhalten. Dazu gab die Tatsache einen Fingerzeig, daß beim Erhitzen einer wässerigen Lösung der gewöhnlichen Milchsäure mit einer Lauge die Anhydride aufgespalten werden, was sich durch eine Zunahme des Titers kundgibt. Gelingt es nun aus dieser Lösung eines milchsauren Salzes die Milchsäure durch eine stärkere Säure in Freiheit zu setzen und dabei in von anderen Stoffen freier Lösung zu erhalten, so konnte die Aufgabe als gelöst betrachtet werden. Hierzu erwiesen sich das Baryumhydroxyd und die Schwefelsäure als besonders geeignet. Die Darstellung der anhydridfreien Milchsäure in wässeriger Lösung geschah im einzelnen in folgender Weise:

Es wurde ausgegangen von einer 89,67 %igen Milchsäure (73,02 % freie Milchsäure + 16,65 % Anhydride) von E. Merck; von dieser wurden 62,45 g in ein Kölbchen aus Jenaerglas eingewogen und im Überschuß mit 100 g festem und reinstem Baryumhydroxyd (Merck) und ca. 250 ccm Leitfähigkeitswasser versetzt. Das Ganze wird während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade auf 100^0 erhitzt, wobei eine Konzentrationsänderung nach Möglichkeit zu vermeiden ist; alsdann wird von etwa ungelöstem Baryumhydroxyd abfiltriert und nach dem Erkalten gewogen. Von der klaren Flüssigkeit wird zunächst an einem kleinen gewogenen Anteil eine Baryumbestimmung ausgeführt, um eine genaue Dosierung der zuzufügenden Säure, Schwefelsäure, zu ermöglichen; für den vorliegenden Fall ergaben 2 Bestimmungen als Mittelwert: 0,1125 g Baryum-Ion in 1 g Flüssigkeit. Da zur weiteren Verarbeitung 300 g Flüssigkeit verwendet wurden, so enthalten diese 33,75 g Baryum-Ion; um diese Menge vollständig zur Ausfällung zu bringen, sind 24,10 g Schwefelsäure erforderlich. Ich benutzte hierzu eine 8fach normale Schwefelsäure (hergestellt aus konzentrierter Säure durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser), daher 61,42 ccm. Die Schwefelsäure wird heiß zu der erhitzten Flüssigkeit, allmählich und unter Umrühren zugefügt. Nach längerem Stehen hatte sich ein kleiner Teil des ausgefällten Baryumsulfates zu Boden gesetzt, wegen der verhältnismäßig hohen Konzentration der Flüssig-

[1]) Nach den oben gegebenen theoretischen Ausführungen kann diese »anhydridfreie« Milchsäure auch noch Dimilchsäure und Lactylmilchsäure enthalten.

keit, und da natürlich kein Überschuß von Schwefelsäure vorhanden sein darf, geht die Absetzung des Baryumsulfates nur unvollständig vor sich, wodurch sich Schwierigkeiten beim Filtrieren ergeben. Da mehrmaliges Filtrieren keine klare Lösung lieferte, wurde ein »Ultrafilter«, wie es Wo. Ostwald[1]) angegeben hat, zu Hilfe genommen, was sofort zum Ziele führte. Die so erhaltene klare Säurelösung wurde zunächst auf Abwesenheit von H_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ geprüft, wobei sich ein kleiner Überschuß von Baryt ergab, durch tropfenweisen Zusatz von $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 wurde dieses ausgefällt und erneut filtriert. Nunmehr erfolgte die Prüfung auf Abwesenheit von Anhydriden, nach D. A. B. V., durch Verseifen der gegen Phenolphtalëin neutralisierten Milchsäurelösung mit Natronlauge und einstündigem Erhitzen auf 100° auf dem Wasserbade, da hierbei kein Verbrauch an Lauge auftrat, so kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die erhaltene Milchsäure anhydridfrei ist. Die Titration der erhaltenen Säure ergab 111,0 g Milchsäure in 1 Liter Lösung, es war also gelungen, eine ca. 1,25-normale anhydridfreie Milchsäure in wässeriger Lösung zu erhalten, und deren Konzentration vollauf genügte, um als Ausgangslösung bei den Entsäuerungsversuchen zu dienen.

Über die Ergebnisse der Entsäuerungsversuche unter Verwendung dieser Milchsäure ist bereits im II. Teil dieser Arbeit das Nötige gesagt.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Zeitschrift, 22, S. 72 und 22, S. 143.

Mit dieser anhydridfreien Milchsäure wurden fernerhin Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, dazu fand die bereits auf Seite 5 angegebene Apparatur Verwendung. Als Ausgangslösung diente eine 8-litrige (v = 8) Säurelösung, von dieser wurden 20 ccm in das Leitfähigkeitsgefäß eingefüllt. Die weiteren Verdünnungen (bis v = 2048) wurden im Gefäß selbst ausgeführt, indem jeweils 10 ccm herauspipettiert und durch 10 ccm Leitfähigkeitswasser ersetzt wurden. Die Messungen erfolgten bei + 25°. In gleicher Weise nahm ich Messungen vor an einer anhydrischen Milchsäure, die 89,67 prozentig war, und zwar 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride enthielt. Dabei wurde zur Herstellung der Ausgangslösung (v = 8) einmal der »Gesamtwert« (73,02 % + 16,65 %) angenommen, zum andernmal nur der »titrimetrische Wert« (73,02 %). Es war also einmal in 8 Litern Lösung 1 Mol Gesamtmilchsäure, das andere Mal 1 Mol direkt titrierbare Milchsäure enthalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 enthalten, sowohl die spezifischen ($\varkappa$), wie die molekularen (λ) Leitfähigkeiten, Spalte 8 dieser Tabelle enthält die von Ostwald[1]) gefundenen Werte für λ der Milchsäure.

Aus dem Vergleich dieser Zahlenwerte mit den von mir gefundenen ergibt sich, daß nur die für anhydridfreie Milchsäure mit den von Ostwald angegebenen Werten gut übereinstimmen, während die für anhydrische Milchsäure

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl., S. 189.

Tabelle 31.

Spezifische ($\varkappa$) und molekulare (λ) Leitfähigkeiten von:

1. Anhydrischer Milchsäure, im »Gesamtwert«, d. h. freie Milchsäure + Anhydride.
2. Anhydrischer Milchsäure, titrimetrischer Wert, d. h. freie Milchsäure.
3. Anhydridfreier Milchsäure.

Zum Vergleich sind in Spalte 8 die von Ostwald für λ der Milchsäure gefundenen Werte beigefügt.

v	Anhydrische Milchsäure (= freie Milchsäure + Anhydride = Gesamtwert).		Anhydrische Milchsäure titrimetrischer Wert (= freie Milchsäure).		Anhydridfreie Milchsäure		Von Ostwald für Milchsäure[1]) gefundener Wert von
	$\varkappa \cdot 10^4$ bei + 25°	λ bei + 25°	$\varkappa \cdot 10^4$ bei + 25°	λ bei + 25°	$\varkappa \cdot 10^4$ bei + 25°	λ bei 25°	λ bei + 25°
1	2	3	4	5	6	7	8
8	21,33	17,06	23,42	18,74	15,54	12,4	12,4
16	14,70	23,52	16,70	26,72	11,03	17,6	17,5
32	9,97	31,90	11,31	36,19	7,73	24,7	24,6
64	6,70	42,88	7,55	47,87	5,39	34,5	34,3
128	4,42	56,57	4,95	63,36	3,73	47,6	47,4
256	2,89	73,98	3,31	84,72	2,53	64,7	64,2
512	1,87	95,74	2,19	112,1	1,72	88,1	87,6
1024	1,20	122,8	1,39	142,3	1,15	117,6	116,9
2048	0,76	155,6	0,87	178,1	0,73	149,9	—

[1]) Kohlrausch und Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. S. 189.

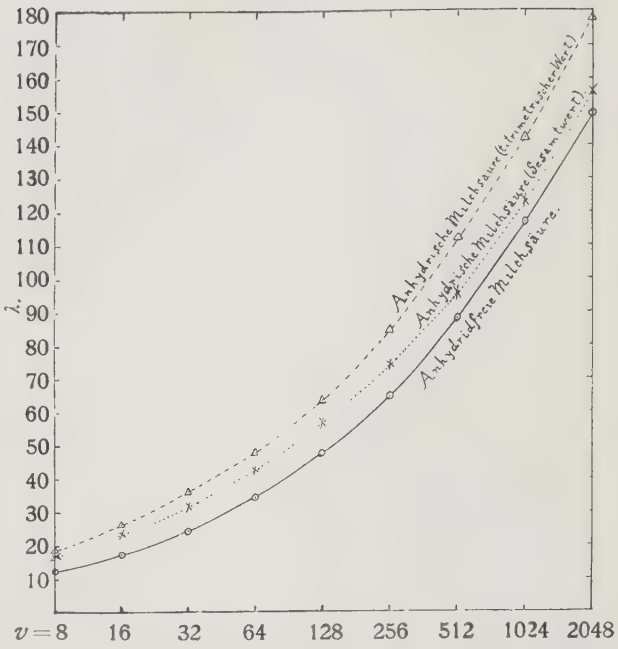
Anmerkung: Die verwendete anhydrische Milchsäure enthielt 89,67 % Milchsäure im »Gesamtwert«, davon 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride.

bedeutend davon abweichen. Daraus ergibt sich ferner, daß die Affinitätskonstante (k) der Milchsäure, die nach Ostwald k = 0,000138 beträgt, nur für anhydridfreie Milchsäure Gültigkeit besitzt, während sich für anhydrische Milchsäure eine andere Konstante ergeben muß. In Figur 19 sind die molekularen Leitfähigkeiten aus Spalte 3, 5 und 7 der Tabelle 31 im Schaubilde wiedergegeben.

Aus den Ausführungen auf S. 38 geht hervor, daß beim Erhitzen mit überschüssiger Lauge die Anhydride der Milchsäure leicht aufgespalten und in Säure übergeführt werden. Es soll nun die Frage erörtert werden, wie diese sogenannte »Hydrolytische Spaltung« der Milchsäureanhydride in rein wässeriger Lösung vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein informatorischer Versuch bei 100° ausgeführt, dessen Ergebnisse Tabelle 32 zeigt.

Die Zusammensetzung der verwendeten Milchsäure betrug in diesem, wie in allen folgenden Versuchen: 73,02 % freie Milchsäure + 16,65 % Anhydride = 89,67 % im »Gesamtwert«. Die Versuchslösung enthielt in 1 Liter ca. 5 g Milchsäure (»Gesamtwert«), hiervon wurde ca. 1 Liter in einen Kolben aus Quarzglas gefüllt. Der Kolben, mit einem Gummistopfen verschlossen, der von einer Kapillarröhre durchbohrt war, wurde in ein selbstregulierendes und dauernd siedendes Wasserbad gebracht; der Erhitzungszeitraum betrug 512 Stunden. Nach 2, 8, 32 und 128 Stunden wurden Proben entnommen und nach

Figur 19.



Die molekularen Leitfähigkeiten (λ) von anhydridfreier Milchsäure, anhydrischer Milchsäure (Gesamtwert, d. i. freie Milchsäure + Anhydride) und anhydrischer Milchsäure (titrimetrischer Wert, d. i. freie Milchsäure) bei den Litrigkeiten v = 8 bis 2048 und bei der Temperatur + 25°.

Die angewandte Milchsäure enthielt: 73,02 % freie Milchsäure und 16,65 % Anhydride (berechnet auf Milchsäure) = 89,67 % Gesamtgehalt.

Tabelle 32.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride in rein wässeriger Lösung.

Temperatur: + 100°

Ausgangslösung: ca. 5 promillige Milchsäurelösung[1]), v = 18.

Versuchsanordnung: Ein Quarzglaskolben wurde mit ca. 1 Liter der Ausgangslösung beschickt und mit einem Gummistopfen, der von einer Kapillare durchbohrt war, verschlossen, in ein Wasserbad gebracht und während der unten angegebenen Zeiten zum Sieden erhitzt. Nach 2, 8, 32, 128 und 512 Stunden wurde unterbrochen und nach dem Erkalten mit einer herausgenommenen Probe die in der Tabelle unter I bis V angegebenen Versuche ausgeführt.

Zeit des Erhitzens auf 100° in Stunden	0	2	8	32	128	512
I. Direkte Titration (20 ccm) mit $\frac{n}{10}$ KOH = g Milchsäure in 1 Liter	3,949	4,325	4,766	4,846	4,925	(5,110)
II. Titration nach der Verseifung mit $\frac{n}{1}$ KOH, auf g Milchsäure berechnet	5,110	5,113	5,177	5,240	5,313	(5,438)
III. Elektrische Leitfähigkeit bei + 18° $\varkappa \cdot 10^4$ =	12,14	10,96	9,53	9,19	9,28	(9,61)
IV. $[H^{\cdot}] \cdot 10^3$ = mg-Ion H' in 1 Liter	2,70	2,52	2,36	2,36	2,05	(1,89)
V. Gefrierpunktserniedrigung = Δ	0,091	0,123	0,130	0,121	0,104	(0,118)

[1]) Zusammensetzung der Milchsäure: 73,02 % freie Milchsäure + 16,65 % Anhydride = 89,67 % Gesamtgehalt.

dem Erkalten mit ihnen folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Direkte Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH.
2. Titration nach Verseifung mit $\frac{n}{1}$ KOH.
3. Elektrische Leitfähigkeit bei + 18°.
4. Wasserstoffionen-Konzentration: [H'].
5. Gefrierpunktserniedrigung: △.

Während des Erkaltens geht zwar die Aufspaltung der Anhydride weiter, doch kommt die hierdurch bedingte kleine Ungenauigkeit für die Untersuchungen praktisch nicht in Betracht.

Wie aus Tabelle 32, Kolonne 1, hervorgeht, erfährt die direkt titrierbare Säure eine beständige Zunahme: von 3,949 g am Anfang des Versuches bis 5,110 g in einem Liter nach 512-stündigem Erhitzen auf 100°; dabei ist die Zunahme bis etwa zur 8. Stunde bedeutend größer, von da an erfolgt sie nur sehr langsam. Kolonne 2 gibt den Gesamtsäuregehalt der Lösung an, der zu Beginn 5,110 g in 1 Liter beträgt und bis zum Schlusse des Versuches eigentlich gleich bleiben müßte; er nimmt aber um einen geringen Betrag zu. Dies beruht zweifellos auf einer Konzentrationsänderung (Verdampfung), die bei der Anordnung und Ausführung des Versuches nicht weiter verwunderlich ist. Da die nach 512 Stunden sich ergebenden Werte am ungenauesten sind, so sind sie in der Tabelle eingeklammert. Aus den eben angeführten Gründen muß daher auch angenommen werden, daß die Aufspaltung der Anhydride nach 512-stündigem Erhitzen noch nicht vollständig erfolgt ist, trotzdem die direkt titrierbare Säure zu diesem Zeitpunkte denselben Wert hat (5,110 g), den die Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes der Lösung am Anfang des Versuches ergibt. — Die elektrische Leitfähigkeit (Kolonne 3) zeigt bis zur 8. Stunde eine deutliche Abnahme, von da an nur noch geringe Differenzen; es stimmt dies mit den an anhydridfreier Milchsäure ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen überein. — Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen (Kolonne 4) nimmt nur sehr langsam und wenig ab. — Die in Kolonne 5 wiedergegebene Gefrierpunktserniedrigung (△), die mit Hilfe des Beckmannschen Apparates bestimmt wurde, erfährt bis zur 8. Stunde eine langsame aber nicht bedeutende Erhöhung und zeigt später geringe Schwankungen. Da offenbar (vgl. Kolonne 2) bis zur 8. Stunde keine wesentlich in Betracht kommenden Konzentrationsänderungen auftreten, so sind die bis dahin erhaltenen Werte als die genauesten und daher für den Versuch in erster Linie maßgeblichen zu betrachten. Zusammenfassend kann also gesagt werden: erhitzt man anhydrische Milchsäure in wässeriger Lösung auf 100°, so findet, etwa in den ersten 8 Stunden, eine rasche Aufspaltung von Anhydriden statt, die späterhin nur noch sehr langsam vor sich geht; damit ist, gleichfalls etwa bis zur 8. Stunde, eine deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und eine geringe der Wasserstoffionen-Konzentration verbunden, zugleich erfolgt eine Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung um ca. 0,04°.

Wie geht nun die hydrolytische Spaltung der Milchsäureanhydride in wässeriger Lösung bei niedrigerer Temperatur vor sich? Zur Beantwortung dieser Frage wurden dementsprechende Versuche bei 0°, + 18° und + 25° ausgeführt. Bei 0° wurde mit einer $\frac{n}{1}$ und $\frac{n}{10}$, bei 18° und 25° mit $\frac{n}{1}$ Milchsäurelösung gearbeitet. Die Ausgangslösung wurde in einen Kolben aus Jenaer Glas eingefüllt, der mit einem Gummistopfen verschlossen war, durch den ein Thermometer bis in die Flüssigkeit führte. Zur Erhaltung einer konstanten Temperatur wurden die Kolben bei 0° in Eis gestellt, das sich in einem Weinholdschen Gefäß befand, bei 18° und 25° wurden sie in auf entsprechender Temperatur befindliche Thermostaten gebracht. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und mit $\frac{n}{1}$, bzw. $\frac{n}{10}$ KOH titriert (Indikator: Phenolphtaleïn), die Ergebnisse sind in den Tabellen 33, 34, 35 und 36 enthalten, an deren Kopf sich auch genaue Angaben der Versuchsanordnung befinden.

Schon ein flüchtiger Blick auf die Spalten 4 der vorstehenden Tabellen läßt an dem geringen Mehrverbrauch an Lauge bei der Titration nach den einzelnen Zeiträumen erkennen, daß die hydrolytische Spaltung bei niederer Temperatur nur recht langsam vor sich geht. Bei 0° und $\frac{n}{1}$ Milchsäure (Tabelle 33) ist von einer Zunahme des Titers praktisch nicht zu sprechen und auch bei $\frac{n}{10}$ Milchsäure (Tabelle 34) ist diese nur sehr mäßig. Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse bei 0° ist zu berücksichtigen, daß die Titrationen bei der Temperatur der Flüssigkeit (0°) ausgeführt sind, die Pipette dagegen auf die Marke von 15° eingestellt wurde, die Werte in Spalte 4 und 5 der Tabellen 33 und 34 daher nur zu Vergleichszwecken dienen können, was aber auch hier genügt. Unter Voraussetzung einer monomolekularen Reaktion wurde mit Hilfe der bekannten Formel[1]): $K = \frac{\log C_o - \log C_t}{0{,}4343 \cdot t}$ die Konstante K berechnet, die die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung zum Ausdruck bringt. In dieser Formel bedeutet C_o die Konzentration der Anhydride zu Beginn des Versuches, C_t deren Konzentration nach den einzelnen Titrationszeiten, und t die Zeit, nach der titriert wurde. Die Spalten 7 der Tabellen 33 bis 36

[1]) Über die Ableitung dieser Formel vgl. Va n't Hoff, Vorlesungen, II. Aufl., Heft 1, S. 185 u. ff.

Tabelle 33.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride in rein wässeriger Lösung.

Temperatur: 0°.

Ausgangslösung: ca. $\frac{n}{1}$ Milchsäure, $v = 1$

Versuchsanordnung: Ein mit Thermometer versehenes Kölbchen aus Jenaer Glas wurde mit ca. 250 ccm der Ausgangslösung beschickt und in einem Weinholdschen Gefäß in Eis gestellt, nach bestimmten Zeiten wurden 10 ccm herauspipettiert und mit $\frac{n}{1}$ KOH (Indikator: Phenolphtaleïn) titriert. Die Berechnung der Konstanten K erfolgte nach der Formel: $K = \frac{\log C_o - \log C_t}{0{,}4343 \cdot t}$. Der Gesamtgehalt der Ausgangslösung, d. i. freie Milchsäure + Anhydride, = G wurde nach der Vorschrift des D.A.B.V. bestimmt, er ergab sich im vorliegenden Falle zu G = 9,109 g Milchsäure in 100 ccm Lösung. Der Gehalt der Ausgangslösung an titrierbarer Säure (T) zu Beginn des Versuches betrug: T = 7,523 g, daher $C_o = G - T = 1{,}586$ g.

Nr.	Zeit, nach der titriert wurde in Stunden = t	10 ccm Lösung verbrauchten $\frac{n}{1}$ KOH (ccm) Einzelwerte	Mittelwerte	Titrierbare Milchsäure in 100 ccm g	C_t	$K \cdot 10^4$	Bemerkungen
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	8,36 8,35	8,36	7,523	—	—	Die Titrationen wurden bei der Temperatur der Flüssigkeit (0°) ausgeführt, die Pipette dagegen auf die Marke von 15° eingestellt, die Werte in Spalte 5 sind daher nur zu Vergleichszwecken verwendbar.
2	21,5	8,37 8,38	8,38	7,543	1,566	6,0	
3	45,5	8,38 8,37	8,38	7,543	1,566	2,8	
4	69,5	8,38 8,38	8,38	7,543	1,566	1,4	
5	117,0	8,39 8,37	8,38	7,543	1,566	1,1	
6	141,0	8,37 8,38	8,38	7,543	1,566	0,9	
7	484,5	8,38 8,39	8,39	7,554	1,555	0,4	
8	621,5	8,39 8,40	8,40	7,563	1,546	0,4	
9	819,5	8,40 8,39	8,40	7,563	1,546	0,3	
10	884,0	8,40 8,40	8,40	7,563	1,546	0,3	
11	1052,0	8,39 8,41	8,40	7,563	1,546	0,2	

$K \cdot 10^4 = 0{,}6$ (Mittelwert aus den 8 letzten Bestimmungen).

enthalten die Werte für K, sie betragen für 0° und $\frac{n}{1}$ Milchsäure: $K \cdot 10^4 = 0{,}6$, für 0° und $\frac{n}{10}$ Milchsäure: $K \cdot 10^4 = 1{,}5$ für + 18° und $\frac{n}{1}$ Milchsäure: $K \cdot 10^4 = 20$ und für + 25° und $\frac{n}{1}$ Milchsäure: $K \cdot 10^4 = 26$. — Berechnet man nach obiger Formel K für den auf S. 40/41 beschriebenen Versuch über die hydrolytische Spaltung bei + 100°, so ergeben sich folgende Einzelwerte:

Nach	2	8	32	128	512 Stunden
ist $K \cdot 10^4 =$	1938	1298	338	85	25.

Man sieht die Werte weichen stark von einander ab und werden immer kleiner. Wenn auch die bei diesem Versuch infolge Verdampfung bedingte geringe Konzentrationsänderung (vgl. S. 41) Differenzen in der Konstanten K erklären ließe, so ist eine solche Annahme für eine Erklärung der stark abweichenden Werte für $K \cdot 10^4$ von

Tabelle 34.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride in rein wässeriger Lösung.

Temperatur: 0°.

Ausgangslösung: ca. $\frac{n}{10}$ Milchsäure, v = 10.

Versuchsanordnung: Ein mit Thermometer versehenes Kölbchen aus Jenaer Glas wurde mit ca. 250 ccm der Ausgangslösung beschickt und in einem Weinholdschen Gefäß in Eis gestellt, nach bestimmten Zeiten wurden 10 ccm herauspipettiert und mit $\frac{n}{10}$ KOH (Indikator: Phenolphtalëin) titriert. Die Berechnung der Konstanten K erfolgte nach der Formel: $K = \frac{\log C_o - \log C_t}{0{,}4343 \cdot t}$. Der Gesamtgehalt der Ausgangslösung, d. i. freie Milchsäure + Anhydride, = G wurde nach der Vorschrift des D.A.B.V. bestimmt, er ergab sich im vorliegenden Falle zu G = 9,012 g Milchsäure in 100 ccm Lösung. Der Gehalt der Ausgangslösung an titrierbarer Säure (T) zu Beginn des Versuches betrug: T = 7,348, daher $C_o = G - T = 1{,}664$ g.

Nr.	Zeit, nach der titriert wurde in Stunden = t	10 ccm Lösung verbrauchten $\frac{n}{10}$ KOH (ccm) Einzelwerte	Mittelwerte	Titrierbare Milchsäure in 1000 ccm g	C_t	$K \cdot 10^4$	Bemerkungen
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	8,15 8,17	8,16	7,348	—	—	Die Titrationen wurden bei der Temperatur der Flüssigkeit (0°) ausgeführt, die Pipette dagegen auf die Marke von 15° eingestellt, die Werte in Spalte 5 sind daher nur zu Vergleichszwecken verwendbar.
2	24	8,18 8,19	8,19	7,374	1,638	6,6	
3	46	8,21 8,20	8,21	7,392	1,620	5,9	
4	117,5	8,27 8,26	8,27	7,447	1,565	5,2	
5	312,0	8,28 8,29	8,29	7,466	1,546	2,4	
6	449,0	8,29 8,30	8,30	7,474	1,538	1,8	
7	647,0	8,30 8,30	8,30	7,474	1,538	1,2	
8	712,0	8,30 8,28	8,29	7,466	1,546	1,0	
9	880,0	8,30 8,31	8,31	7,482	1,530	1,0	

$K \cdot 10^4 = 1{,}5$ (Mittelwert aus den 5 letzten Bestimmungen).

Tabelle 35.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride in rein wässeriger Lösung.

Temperatur: + 18°.

Ausgangslösung: ca. $\frac{n}{1}$ Milchsäure, v = 1.

Versuchsanordnung: Zwei Kolben aus Jenaer Glas wurden mit je ca. 500 ccm der Ausgangslösung beschickt und in den Thermostaten von + 18° eingestellt. Von Zeit zu Zeit wurden aus jedem Kolben 20 ccm herauspipettiert und mit $\frac{n}{1}$ KOH (Indikator: Phenolphtaleïn) titriert. Die Berechnung der Konstanten K erfolgte nach der Formel: $K = \frac{\log C_o - \log C_t}{0{,}4343 \cdot t}$. Der Gesamtgehalt der Ausgangslösung, d. i. freie Milchsäure + Anhydride, = G wurde nach der Vorschrift des D.A.B.V. bestimmt; er ergab sich im vorliegenden Falle zu G = 8,965 g Milchsäure in 100 ccm Lösung. Der Gehalt der Ausgangslösung an titrierbarer Säure (T) zu Beginn des Versuches betrug: T = 7,320 g, daher $C_o = G - T = 1{,}645$ g.

Nr.	Zeit, nach der titriert wurde in Stunden = t	20 ccm Lösung verbrauchten $\frac{n}{1}$ KOH (ccm)		Titrierbare Milchsäure in 100 ccm g	C_t	$K \cdot 10^4$
		Einzelwerte	Mittelwerte			
1	2	3	4	5	6	7
1	0	16,27 16,27	16,27	7,320	—	—
2	24,5	16,44 16,46	16,45	7,405	1,560	21,6
3	53,5	16,66 16,65	16,66	7,500	1,465	21,6
4	118,0	17,03 17,06	17,05	7,670	1,295	20,3
5	143,5	17,32 17,27	17,30	7,785	1,180	23,1
6	168,5	17,45 17,48	17,47	7,855	1,110	23,3
7	216,0	17,71 17,69	17,70	7,965	1,000	23,0
8	238,5	17,72 17,70	17,71	7,970	0,995	21,1
9	291,5	17,83 17,80	17,82	8,015	0,950	19,7
10	311,75	17,91 17,88	17,90	8,055	0,910	19,0
11	336,0	17,99 17,94	17,97	8,085	0,880	18,7
12	652,25	18,66 18,62	18,64	8,393	0,572	16,2
13	775,0	18,92 18,98	18,95	8,530	0,435	17,2

Mittel: $K \cdot 10^4 = 20$.

Tabelle 36.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride in rein wässeriger Lösung.

Temperatur: + 25°.

Ausgangslösung: ca. $\frac{n}{1}$ Milchsäure, v = 1.

Versuchsanordnung: Zwei Kolben aus Jenaer Glas wurden mit je ca. 500 ccm der Ausgangslösung beschickt und in den Thermostaten von + 25° eingestellt. Von Zeit zu Zeit wurden aus jedem Kolben 20 ccm herauspipettiert und mit $\frac{n}{1}$ KOH (Indikator: Phenolphtaleïn) titriert. Die Berechnung der Konstanten K erfolgte nach der Formel: $K = \frac{\log C_o - \log C_t}{0{,}4343 \cdot t}$. Der Gesamtgehalt der Ausgangslösung, d. i. freie Milchsäure + Anhydride, = G wurde nach der Vorschrift des D.A.B.V. bestimmt; er ergab sich im vorliegenden Falle zu G = 9,075 g Milchsäure in 100 ccm Lösung. Der Gehalt der Ausgangslösung an titrierbarer Säure (T) zu Beginn des Versuches betrug: T = 7,355 g, daher $C_o = G - T = 1{,}720$ g.

Nr.	Zeit, nach der titriert wurde in Stunden = t	20 ccm Lösung verbrauchten $\frac{n}{1}$ KOH (ccm)		Titrierbare Milchsäure in 100 ccm g	C_t	$K \cdot 10^4$
		Einzelwerte	Mittelwerte			
1	2	3	4	5	6	7
1	0	16,33 16,33	16,33	7,355	—	—
2	22,5	16,51 16,53	16,52	7,435	1,640	(21,2)
3	47,5	16,82 16,81	16,82	7,571	1,504	28,3
4	112,25	17,32 17,34	17,33	7,800	1,275	27,3
5	137,75	17,64 17,62	17,63	7,935	1,140	29,8
6	166,0	17,79 17,85	17,82	8,020	1,055	29,4
7	191,5	18,00 17,99	18,00	8,105	0,970	29,9
8	210,5	18,00 17,99	18,00	8,105	0,970	27,1
9	233,5	18,05 18,01	18,03	8,115	0,960	25,0
10	286,0	18,19 18,16	18,18	8,180	0,895	22,8
11	306,0	18,33 18,37	18,35	8,260	0,815	24,4
12	330,0	18,43 18,41	18,42	8,290	0,785	23,8
13	646,5	19,35 19,35	19,35	8,715	0,360	24,2

Mittel: $K \cdot 10^4 = 26$ (aus den 11 letzten Bestimmungen).

Tabelle 37.

Hydrolytische Spaltung der Milchsäure-Anhydride nach vorheriger Neutralisierung der titrierbaren Säure mit Kalilauge.

Temperatur: + 18°.

Ausgangslösung: ca. $\frac{n}{1}$ Milchsäure, v = 1.

Versuchsanordnung: In einem Jenaer Kölbchen wurden 100 ccm der Ausgangslösung mit $\frac{n}{1}$ KOH neutralisiert (Indikator: Phenolphtaleïn) und in den Thermostaten von + 18° eingestellt, nach bestimmten Zeiten wurde mit $\frac{n}{10}$ KOH nachtitriert. Der Kontrollversuch wurde in analoger Weise in einem zweiten Kölbchen ausgeführt. — Spalte 6 zeigt die jeweilige Aufspaltung der Anhydride auf 1 Stunde und g Milchsäure berechnet, Spalte 7 dient zum Vergleich und zeigt dasselbe wie Spalte 6 für rein wässerige Lösung.

Nr.	Zeit der Titration nach Stunden	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ KOH in ccm		entspricht g Milchsäure in 100 ccm	Aufspaltung von Anhydriden in 1 Stunde berechnet auf g Milchsäure	Aufspaltung von Anhydriden in rein wässeriger Lösung in 1 Stunde, aus Tab. 35, auf g Milchsäure berechnet
		Einzelwerte	Mittelwerte			
1	2	3	4	5	6	7
1	Nach 0 Stunden	Mit $\frac{n}{1}$ KOH titriert: 82,29 82,33	ccm $\frac{n}{1}$ KOH 82,31 für 100 ccm Ausgangslösung	[Anhydride] = 1,690 7,408 (freie Milchsäure)	—	—
2	Nach 15¼ Stunden	3,40 3,37	3,39	0,031	0,0020	0,0035
3	„ 8¼ „	1,91 2,10	2,01	0,018	0,0022	0,0034
4	„ 16¾ „	2,86 2,87	2,87	0,026	0,0016	0,0030
5	„ 12 „	2,36 2,56	2,46	0,022	0,0018	0,0032
6	„ 12 „	2,46 2,48	2,47	0,022	0,0018	0,0032
7	„ 6¾ „	1,38 1,67	1,53	0,014	0,0021	0,0030
8	„ 430½ „	18,37 18,41	18,39	0,166	0,0004	0,0027
9	„ 17¾ „	1,46 1,80	1,63	0,015	0,0008	0,0024
10	„ 54¾ „	3,69 3,59	3,64	0,033	0,0006	0,0024
11	„ 42½ „	3,15 3,15	3,15	0,028	0,0007	0,0023
12	„ 54 „	3,10 3,16	3,13	0,028	0,0005	0,0015
13	„ 119½ „	5,60 5,55	5,58	0,050	0,0004	0,0016
14	„ 118 „	4,64 4,57	4,61	0,042	0,0004	—
15	„ 362¼ „	12,41 11,75	12,08	0,109	0,0003	—
16	„ 160¾ „	4,95 4,92	4,94	0,045	0,0003	—
17	Sa. nach 1429 Stunden		Sa. 71,88	Sa. 0,649		

1938 bis 25 nicht gerechtfertigt. Es ist hier viel eher daran zu denken, daß bei der Aufspaltung der Anhydride der Milchsäure, wie aus den theoretischen Erörterungen auf S. 38 hervorgeht, mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen. Betrachtet man die Einzelwerte von K in den Spalten 7 der Tabellen 35 und 36 bei + 18° und + 25°, so ist auch dort bereits, besonders bei +25°, ein gewisser »Gang« ersichtlich, wenngleich bei weitem geringer, er wäre durch die eben für den Versuch bei 100° gegebene Deutung zu erklären.

Ein weiterer Versuch wurde derart ausgeführt, daß die titrierbare Säure einer $\frac{n}{1}$ anhydrischen Milchsäurelösung mit $\frac{n}{1}$ KOH abgesättigt wurde (Indikator: Phenolphtaleïn), der die Flüssigkeit enthaltende Jenaer Kolben wurde sodann in den Thermostaten bei + 18° eingestellt, von Zeit zu Zeit wurde mit $\frac{n}{10}$ KOH nachtitriert und der Verbrauch an Lauge auf Milchsäure umgerechnet. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 37.

In Spalte 6 dieser Tabelle ist die Aufspaltung von Anhydriden in 1 Stunde berechnet und zum Vergleich in Spalte 7 die, aus Tabelle 35, berechneten Werte für die Aufspaltung von Anhydriden in rein wässeriger Lösung beigefügt. Im Anfang sind die Differenzen nicht so beträchtlich, werden aber bald deutlicher, und zwar geht die hydrolytische Spaltung bei Gegenwart des milchsauren Salzes langsamer vor sich als in rein wässeriger Lösung. Es scheinen also die Wasserstoff-Ionen eine Rolle dabei zu spielen und zwar eine beschleunigende Wirkung auszuüben, die in der lactathaltigen Flüssigkeit durch die Rückdrängung der $H^{\cdot}$-Ionen aufgehoben wird. Danach wäre anzunehmen, daß, wenn zu einer wässerigen Milchsäurelösung eine Säure zugesetzt wird, die Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen erhöht und dadurch auch eine etwas schnellere Aufspaltung der Anhydride bedingt würde. Selbst, wenn letzteres zuträfe, würde z. B. der Wert für $K \cdot 10^4 = 20$ bei + 18° nicht wesentlich erhöht werden, und daher kommt die hydrolytische Spaltung der Milchsäureanhydride bei den Entsäuerungsversuchen, bei denen anhydrische Milchsäure verwendet wurde, wegen der kurzen Dauer der Einwirkung (ca. 2 Tage) nicht zur Geltung.

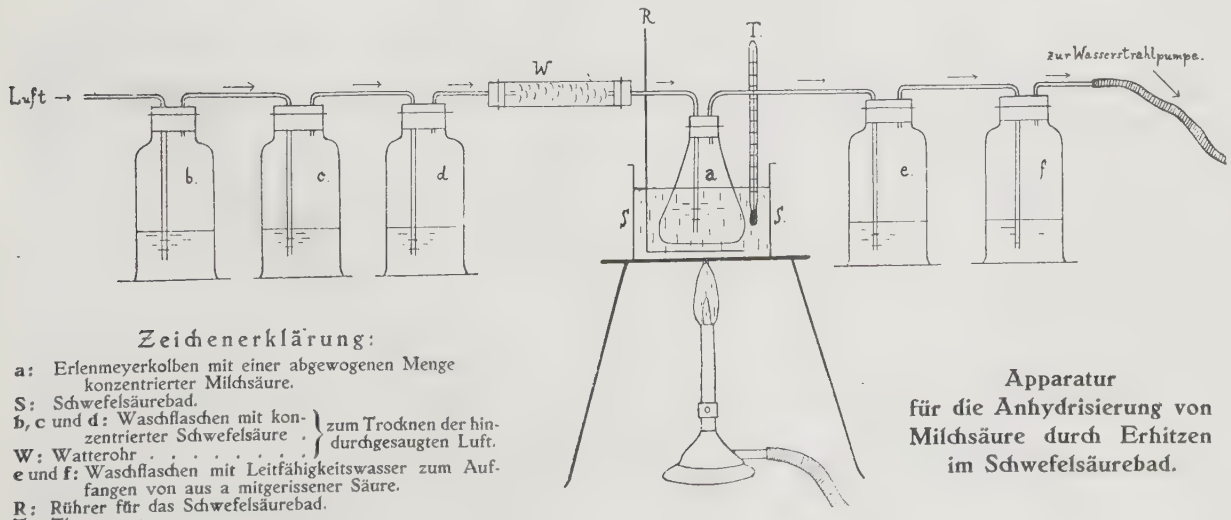
Die vorhergehenden Versuche ließen den Wunsch aufkommen, das »Milchsäureanhydrid« zwecks näherer Untersuchungen isoliert zu erhalten. Die Milchsäureanhydride sind bisher nur sehr wenig erforscht, und in der Literatur daher darüber nur recht spärliche Aufzeichnungen zu finden, die schon weit zurückliegen. Hauptsächlich J. Gay-Lussac[1]), J. Pelouze[2]) und J. Wislicenus[3]) haben sich mit Untersuchungen über die Anhydride der Milchsäure beschäftigt. Nach genannten Forschern erhält man das »Milchsäureanhydrid« beim Erhitzen von konzentrierter Milchsäure auf ca. 120° bis 130°, während bei weiterer Temperatursteigerung über ca. 140° bis 150° das Lactid entsteht. Nach den auf Seite 38 gegebenen theoretischen Betrachtungen kommen aber für die Anhydridbildung bei der Milchsäure nicht weniger als 5 Möglichkeiten in Betracht, nämlich Dimilchsäure, Lactylmilchsäure, Milchsäureanhydrid, Lactid und Dimilchsäureanhydrid. Schon aus der Zusammenstellung dieser verschiedenen möglichen Bildungsprodukte geht hervor, daß es schwierig sein dürfte, daraus das »Milchsäureanhydrid im engeren Sinne« getrennt zu erhalten. Ein von mir ausgeführter Versuch befaßte sich zunächst damit, konzentrierte Milchsäure durch Erhitzen auf 120° und unter

[1]) J. Gay-Lussac und J. Pelouze, Über die Milchsäure, Ann. d. Chemie und Pharm., Bd. 7, S. 40 (1833).

[2]) J. Pelouze, Über die Milchsäure, Ann. d. Chemie und Pharm., Bd. 53, S. 112 (1845).

[3]) J. Wislicenus, Beobachtungen über die sogenannten Anhydride der Milchsäure, Ann. d. Chemie und Pharm., Bd. 164, S. 181 (1872).

Figur 20.



Zeichenerklärung:

a: Erlenmeyerkolben mit einer abgewogenen Menge konzentrierter Milchsäure.
S: Schwefelsäurebad.
b, c und d: Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure } zum Trocknen der hindurchgesaugten Luft.
W: Watterohr . . . . . }
e und f: Waschflaschen mit Leitfähigkeitswasser zum Auffangen von aus a mitgerissener Säure.
R: Rührer für das Schwefelsäurebad.
T: Thermometer.

Apparatur für die Anhydrisierung von Milchsäure durch Erhitzen im Schwefelsäurebad.

fortwährendem Durchleiten von Luft zu anhydrisieren und die dabei auftretenden Veränderungen zahlenmäßig festzuhalten. Die Anordnung des Versuches geht wohl am besten aus der beigegebenen Skizze (Figur 20) hervor.

Die zum Versuch benutzte Milchsäure enthielt 73,02 % freie Säure + 16,65 % Anhydride, es wurde davon eine bestimmte Menge in dem Kolben a abgewogen, der sich in einem Schwefelsäurebad (S) befand, das auf + 120° erhitzt wurde. Zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur wurde die Schwefelsäure mit dem Rührer (R) ständig umgerührt. Während des Erhitzens wurde vermittels einer Wasserstrahlpumpe ein mäßiger Luftstrom durch die im Kolben a befindliche Milchsäure hindurchgesaugt, die Luft wurde vorher durch Schwefelsäure (Waschflaschen b, c, d) getrocknet und zur Zurückhaltung von mitgerissenen Schwefelsäuretropfen durch ein Watterohr (W) geleitet. Die aus dem Kolben a austretende Luft wurde durch die Waschflaschen e und f geleitet, die etwa zur Hälfte mit Leitfähigkeitswasser gefüllt waren, dadurch wurde etwa überdestillierte oder mechanisch mitgerissene Milchsäure in diesen Flaschen zurückgehalten. Der Versuch dauerte 6 Stunden, nach jeder Stunde wurde das Gewicht des Kolbens a festgestellt und eine Probe seines Inhaltes zu weiterer Untersuchung (Titration) entnommen, die Proben zeigten nach jeder weiteren Stunde dickflüssigere Konsistenz und Änderung der Farbe (hellgelb bis bräunlich). Ebenso wurde durch Titration die in die Flaschen f und g übergetretene Säure ermittelt. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 38.

Zur weiteren rechnerischen Verfolgung ist die Tabelle 38 nicht geeignet, da die Menge der bei Versuchsbeginn angewandten Milchsäure durch die Probeentnahmen ständig vermindert wird, es sind daher in Tabelle 39 sämtliche Werte umgerechnet auf die Menge Milchsäure, die zu Versuchsbeginn vorhanden war (35,9337 g).

Betrachten wir die Versuchsergebnisse, so finden wir zunächst eine beständige und beträchtliche Gewichtsabnahme (Horizontalspalte 1) der dem Erhitzen unterworfenen Milchsäure. Diese Gewichtsabnahme setzt sich zusammen einmal aus der Menge des entwichenen Wassers (Lösungswasser und Anhydrisierungswasser) und der Menge der in die Waschflaschen e und f unverändert überdestillierten Säure, letztere beträgt nur einen geringen Prozentsatz der gesamten Gewichtsabnahme, wie aus Horizontalspalte 2 ersichtlich ist. Die Differenz dieser beiden ergibt dann den tatsächlichen Betrag für die Menge des entwichenen Wassers (Horizontalspalte 3). Sodann sehen wir die direkt titrierbare Säure (Horizontalspalte 4) von Stunde zu Stunde in dauernder Abnahme begriffen, während die nach Übersättigung mit Lauge titrierbare Säure, also die Anhydride (Horizontalspalte 5), beständig zunimmt. Die Gesamtmenge titrierbarer Säure zeigt Horizontalspalte 6 (Differenz der einzelnen Vertikalspalten gegenüber der Vertikalspalte 0), die eigentlich für die ganze Versuchsdauer den-

Tabelle 38.

Verhalten konzentrierter Milchsäure beim Erhitzen auf 120°.

Versuchsanordnung: Die Anordnung der Apparatur geht aus Figur 20 hervor. Erhitzt wurde im Schwefelsäurebad, mit einer Wasserstrahlpumpe wurde dauernd und in mäßigem Strahle durch die Milchsäure Luft hindurchgesaugt, die vorher durch Schwefelsäure und Watte getrocknet war. Die aus der Milchsäure austretende Luft wurde durch 2 Flaschen geleitet, die destilliertes Wasser enthielten, um mitgeführte Säure aufzufangen. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, der die Milchsäure enthaltende Kolben gewogen, eine herausgenommene Probe der Titration unterworfen und die überdestillierte Säure bestimmt.

Dauer des Erhitzens bei + 120° in Stunden	0	1	2	3	4	5	6
1. Angewandte Säure in g . .	35,9337	35,9337	25,5113	17,3579	10,4583	9,2016	6,8463
2. Gewichtsabnahme in g . . .	—	4,1342	1,6762	0,4381	0,2562	0,2001	0,1240
3. Menge der übergegangenen Säure in g	—	0,120	0,079	0,031	0,0095	0,0137	0,003
4. H_2O entwichen in g	—	4,0142	1,5972	0,4071	0,2467	0,1864	0,1210
5. „ „ „ % . . .	—	11,17	6,26	2,35	2,36	2,03	1,77
6. Direkte Titration, berechnet in Prozenten Milchsäure . . .	73,02	74,69	69,62	59,85	51,09	48,01	36,64
7. Weitere Titration nach Übersättigung, berechnet in Prozenten Milchsäure	16,65	26,51	37,75	49,88	61,26	66,78	80,17
8. Gesamtmenge titrierbarer Säure (6+7) in Prozenten Milchsäure	89,67	101,20	107,37	109,73	112,35	114,79	116,81

Tabelle 39.

Diese Tabelle bildet eine Ergänzung zu Tabelle 38; die Tabelle 38 gibt die tatsächlichen Versuchswerte wieder, die aber zu weiterer rechnerischer Verfolgung ungeeignet sind wegen der Verminderung der Menge der bei Versuchsbeginn angewandten Milchsäure durch die Probeentnahmen. In dieser Tabelle sind daher sämtliche Werte umgerechnet auf diejenige Menge ursprünglicher Säure (35,9337 g), die ohne die Probeentnahmen wirklich vorhanden wäre.

Zeit des Erhitzens auf 120° von Versuchsbeginn an gerechnet (Stunden)	0	1	2	3	4	5	6
1. Gesamte Gewichtsabnahme (g)	0	4,1342	6,2236	6,9735	7,6830	8,2974	8,7979
2. Gesamtmenge der übergegangenen Säure (g)	0	0,120	0,219	0,272	0,298	0,340	0,352
3. Gesamtmenge des entwichenen Wassers (g)	0	4,014	6,005	6,702	7,385	7,957	8,446
4. Direkt titrierbare Säure, berechnet als Milchsäure (g) . .	26,239	23,751	20,684	17,332	14,433	13,268	9,943
5. Titrierbar nach Verseifung, berechnet als Milchsäure (g) . .	5,983	8,430	11,216	14,445	17,306	18,456	21,755
6. Gesamtmenge titrierbarer Säure (2+4+5), berechnet als Milchsäure (g)	32,222	32,301	32,119	32,049	32,037	32,064	32,050
7. Neugebildete Anhydride, berechnet als Milchsäure (Werte in Horizontalspalte 5 nach Abzug von 11,216) (g)	—	—	—	3,229	6,090	7,240	10,539
8. Menge des Anhydrisierungswassers (Werte in Horizontalspalte 3 nach Abzug von 6,005) (g)	—	—	—	0,697	1,380	1,952	2,441
9. Quotient aus 7 und 8 $\left(\frac{7}{8}\right)$	—	—	—	4,63	4,41	3,71	4,32

selben Wert haben müßte, daß dies nicht der Fall ist, beruht darauf, daß in die Waschflaschen e und f auch Anhydride mitgeführt sind, deren Bestimmung leider unterblieben ist. Die Menge ist jedoch gering und beträgt, wie aus Horizontalspalte 6 hervorgeht, bis zur 3. Stunde etwa 0,2 g, von da an halten sich die Werte nahezu konstant, d. h. es destillieren keine Anhydride mehr über.

Um einen Schluß auf die Natur des Reaktionsproduktes zu ziehen, greife ich zurück auf die auf Seite 38 gegebenen theoretischen Ausführungen, danach besteht die Möglichkeit von 5 Anhydridbildungen, — unter der Annahme, daß 2 Molekeln Milchsäure in Reaktion treten —, nämlich: Dimilchsäure, Lactylmilchsäure, Milchsäureanhydrid, Lactid und Dimilchsäureanhydrid. Für diese Stoffe findet sich in Tabelle 40 eine

Tabelle 40.

Unter der Annahme, daß zur Anhydridbildung 2 Moleküle Milchsäure in Reaktion treten, können, wie bereits auf S. 38 gezeigt, folgende 5 Anhydride entstehen: Dimilchsäure, Lactylmilchsäure, Milchsäureanhydrid, Lactid und Dimilchsäureanhydrid. Diese Tabelle bietet eine Übersicht über die Titerwerte dieser Anhydride und zwar in Spalte 2 die direkt titrierbaren Anteile (»vor der Spaltung«) und in Spalte 3 die nach Übersättigung mit Lauge (»nach der Spaltung«) titrierbaren Anteile. Spalte 5 gibt den Wasserverlust von 1 Mol Anhydrid bei seiner Entstehung an.

Bezeichnung der Anhydride	Titerwert von 1 Mol Anhydrid		Zunahme des Titerwertes bei der Spaltung	Wasserverlust von 1 Mol Anhydrid bei seiner Entstehung	Quotient aus Spalte 4 u. 5 $\left(\frac{4}{5}\right)$.
	vor der Spaltung	nach der Spaltung			
1	2	3	4	5	6
1. Dimilchsäure	180,1	180,1	0	18,016	0
2. Lactylmilchsäure	90,05	180,1	90,05	18,016	5
3. Milchsäureanhydrid	0	180,1	180,1	18,016	10
4. Lactid	0	180,1	180,1	36,03	5
5. Dimilchsäureanhydrid	0	180,1	180,1	36,03	5

Übersicht über ihre Titerwerte (Spalte 2 und 3) vor und nach der Spaltung (beim Titrieren mit Lauge), bzw. der Zunahme des Titerwertes bei der Spaltung für 1 Mol (Spalte 4). Außerdem gibt Spalte 5 den Wasserverlust von 1 Mol Anhydrid bei seiner Entstehung an. Die Zunahme des Titerwertes läßt natürlich auf die Art der Anhydridbildung schließen, d. h. es muß der Milchsäurewert der entstandenen Anhydride in einem bestimmten Verhältnis zum Wasserverlust bei der Anhydridbildung (Spalte 5) stehen, und dieser Quotient ist in Spalte 6 für die einzelnen Anhydride berechnet; er beträgt 0 für Dimilchsäure, 5 für Lactylmilchsäure, Lactid und Dimilchsäureanhydrid, und 10 für Milchsäureanhydrid.

Was ergibt nun die Anwendung dieser Überlegung auf den Versuch? Dabei mache ich zunächst die Annahme, daß nach 2-stündigem Erhitzen alles Lösungswasser entwichen und nunmehr nur noch Anhydrisierungswasser, auf das es hier allein ankommt, fortgeht; bis zu diesem Zeitpunkte beträgt die Gesamtmenge des entwichenen Wassers 6,005 g. Daher ist diese Menge von den in Tabelle 39, Horizontalspalte 3, enthaltenen Werten für die Gesamtmenge des entwichenen Wassers von der 3. Stunde an in Abzug zu bringen, um so die Menge des Anhydrisierungswassers zu erhalten, die in Horizontalspalte 8 verzeichnet ist. Nach gleicher Überlegung ergibt sich die Menge der neugebildeten Anhydride von der 3. Stunde ab (Horizontalspalte 7), die man erhält, wenn man die nach 2-stündigem Erhitzen sich ergebende Anhydridmenge (11,216 g) von den für die folgenden Stunden gefundenen Werte (Horizontalspalte 5) abzieht. Aus diesen beiden Faktoren läßt sich also der oben erwähnte Quotient bilden, der die Natur des betreffenden Anhydrids charakterisieren soll; er beträgt in unserem Falle, wie Spalte 9 der Tabelle 39 ersehen läßt, für die 3., 4., 5. und 6. Stunde des Erhitzens auf 120°: 4,63, 4,41, 3,71, 4,32. Er bleibt also auf jeden Fall unter 5, was darauf schließen läßt, daß die Bildung von Milchsäureanhydrid, — hierfür würde der Quotient nach Tabelle 40, Spalte 3, 10 betragen —, nicht anzunehmen ist; dagegen weisen die erhaltenen Werte auf die Bildung von Lactylmilchsäure, Lactid oder Dimilchsäureanhydrid, für die der Quotient 5 ist. Daneben kann aber auch noch in geringer Menge Dimilchsäure (Quotient 0) entstanden sein, da die für den Versuch sich ergebenden Werte des Quotienten sämtlich unter 5 liegen. — Unter Heranziehung der älteren Angaben der Literatur lassen sich Schlüsse darauf ableiten, welches von den drei erstgenannten Anhydriden tatsächlich gebildet wird. J. Pelouze[1]) hat den Rückstand analysiert, der bei langem Erhitzen von Milchsäure auf 130° bis zur vollständigen Entwässerung erhalten wurde und gefunden, daß seine Zusammensetzung durch die chemische Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird. Der bei meinen Versuchen zurückbleibende Rückstand hatte die gleichen Eigenschaften, wie der von Pelouze beschriebene: er hatte eine schwach gelbe Farbe, ist fest, leicht schmelzbar, außerordentlich bitter und beinahe unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Von den 3 Anhydriden, die nach den vorangehenden Erörterungen in Betracht kommen, der Lactylmilchsäure, dem Lactid und dem Dimilchsäureanhydrid, entspricht nur die erstgenannte Verbindung der von Pelouze gefundenen Zusammensetzung, und so darf wohl nunmehr als erwiesen gelten, daß beim Erhitzen der Milchsäure auf 120° ganz vorwiegend Lactylmilchsäure entsteht. Zu dem gleichen Ergebnisse gelangte auch J. Wislicenus[2]) auf Grund maßanalytischer Versuche. Beim Erhitzen von konzentrierten

[1]) Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 53, S. 114 (1845).

[2]) Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 164, S. 193 (1872).

Tabelle 41.

Verhalten konzentrierter Milchsäure beim Erhitzen auf 180°.

Versuchsanordnung: Die Anordnung der Apparatur geht wiederum aus Figur 20 hervor; ebenso war die Ausführung des Versuches genau wie bei den bei 120° angestellten Untersuchungen. Bei 180° wurde der Versuch bereits nach 2 Stunden beendet, da die anhydrisierte Milchsäure fest geworden war.

Dauer des Erhitzens bei 180° in Stunden:	0	1	2
1. Angewandte Säure (g)	39,5258	39,5258	27,4577
2. Gewichtsabnahme (g)	—	10,4074	0,9633
3. Menge der übergegangenen Säure (g)	—	0,5820	0,1787
4. H_2O entwichen (g)	—	9,8254	0,7846
5. H_2O entwichen (%)	—	24,86	2,86
6. Direkte Titration, berechnet in Prozenten Milchsäure	73,02	14,55	0,00
7. Weitere Titration nach Übersättigung, berechnet in Prozenten Milchsäure	16,65	102,40	120,95
8. Gesamtmenge titrierbarer Säure (6+7) in Prozenten Milchsäure	89,67	116,95	120,95

Milchsäurelösungen auf dem Wasserbade entsteht nach ihm Lactylmilchsäure, dagegen fand er, daß beim Erhitzen auf 140° bis 150° im Luftstrom Lactid entsteht.

Tabelle 41 zeigt die Ergebnisse des gleichen Versuches beim Erhitzen auf 180°, die Reaktion geht dabei bedeutend schneller vor sich und bereits nach 2 Stunden ist der Inhalt des Kolbens, nach dem Erkalten, in eine feste, amorphe, bräunliche Masse verwandelt. Nimmt man hier die Berechnung des Quotienten vor, so ergibt sich hierfür ebenfalls ca. 5, was also gleichfalls Erwägungen obiger Art bei dem Versuch bei 120° zuläßt.

Die Anhydrisierung von Milchsäure geht, wenngleich bedeutend langsamer, auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln. Um auch hierfür zahlenmäßige Belege zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt. Eine größere (91,0066 g) und eine kleinere (16,9294 g) Menge konzentrierter Milchsäure wurde in einem Glasgefäß (Kristallisierschale bzw. Uhrglas) abgewogen und in den Exsiccator über Phosphorpentoxyd gestellt. Von Zeit zu Zeit wurde durch Wägen die Gewichtsabnahme festgestellt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 42 und 43 enthalten.

Trägt man diese Gewichtsabnahmen (in Prozenten ausgedrückt) im Schaubilde (Figur 21) auf, so ergibt sich zunächst eine steil ansteigende Kurve, die sich bereits nach wenigen Tagen verflacht und schließlich Parallelismus mit der Abscissenachse anstrebt.

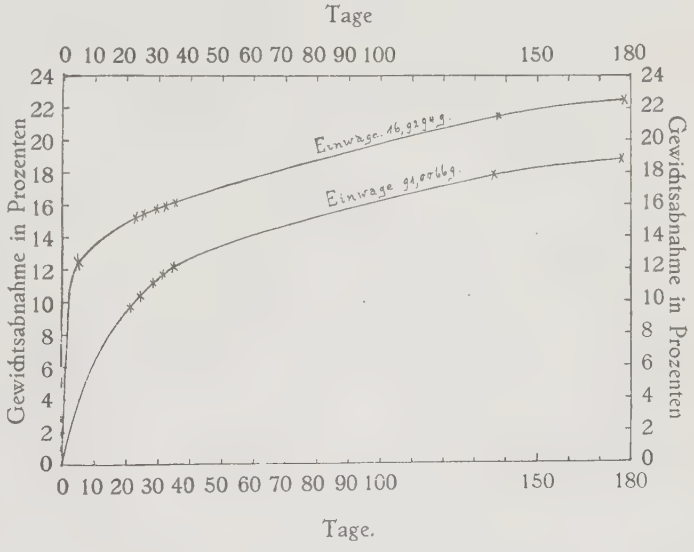
Dabei liegt die Kurve, die die Verhältnisse bei der kleineren Einwage (16,9294 g) ausdrückt, erheblich höher als diejenige, die den Versuchen mit der größeren Einwage (91,0066 g) entspricht, d. h. der prozentige Gewichtsverlust ist bei ersterem Versuche von Anfang an größer und bleibt darum auch größer als bei letzterem. Das rührt selbstverständlich daher, daß bei der kleineren Einwage das Verhältnis der Oberfläche zur Menge größer, die relative Schichthöhe also kleiner ist als bei dem anderen Versuche. Der Gewichtsverlust, d. h. die Evasion von Wasserdämpfen in die Phosphorpentoxyd-trockene Luft ist aber zweifellos eine Funktion der relativen Oberfläche..

Die Anfangskonzentration der verwendeten Milchsäurelösung an direkt titrierbarer Milchsäure und an Milchsäureanhydriden ließ sich auf gewöhnlichem Wege (nach D.A.B.V.) einwandfrei feststellen, die Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 42 und 43 verzeichnet. Bei dem Versuch die Konzentration am Ende der Versuchsreihe festzustellen, ergaben sich wesentliche Schwierigkeiten. Als nämlich zunächst bei dem Versuch mit der kleineren Milchsäuremenge (Tabelle 42) Teile des Rückstandes weggenommen und, nach Wägung, zur Milchsäurebestimmung verwendet wurden, ergaben sich stark abweichende Einzelwerte für die einzelnen Einwagen. Drei solcher angestellten Parallelversuche ergaben:

	a	b	c
direkt titrierbar:	59,91 %	71,42 %	63,26 %
nach Übersättigung:	53,86 %	38,81 %	47,68 %
Summe:	113,77 %	110,23 %	110,94 %

Diese auffallende mangelhafte Übereinstimmung kann nur so erklärt werden, daß in der von Haus aus schon ziemlich syrupösen Masse, die infolge des Wasserverlustes im Exsiccator noch viel zähflüssiger wurde, offenbar der Wasserverlust und damit die Anhydrisierung schichtenweise von oben nach unten einen verschiedenen Grad der Vollständigkeit erreicht hatten, sodaß die zur Analyse herausgenommenen Einzelproben gar nicht gleich zusammengesetzt sein konnten. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrung wurde sonach bei dem zweiten Versuch (Tabelle 43) die ganze Menge des Rückstandes ungeteilt zur Analyse benutzt, indem sie mit Wasser zu 1 Liter gelöst wurde, worauf ich aliquote Anteile dieser Lösung der Titrierung nach D.A.B.V. unterwarf. Hierbei wurden die in Tabelle 43, Spalte 6, unten, angegebenen Prozentzahlen gefunden.

Figur 21.



Gewichtsabnahme (in Prozenten) konzentrierter Milchsäure bei längerem Verweilen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd; der Versuch wurde mit einer größeren und kleineren Milchsäuremenge vorgenommen und betrugen die Einwagen: 91,0066 g bzw. 16,9294 g Milchsäure.

Tabelle 42.

Konzentrierte Milchsäure im Exsiccator über Phosphorpentoxyd.

Versuchsanordnung: Eine bestimmte Menge Milchsäure (16,9294 g) wurde in einem Uhrglas (Gewicht des Glases = 18,2364 g) abgewogen und in den Exsiccator über Phosphorpentoxyd gestellt. Von Zeit zu Zeit wurde wiederum gewogen, die sich dabei ergebenden Gewichtsabnahmen enthält Spalte 4 in g und Spalte 5 in %. Der Gehalt der verwendeten Milchsäure war zu Beginn des Versuches nach D.A.B.V. zu 89,67% bestimmt, davon 73,02% freie Milchsäure und 16,65% Anhydride.

Nr.	Zeit des Abwiegens nach Tagen	Gewicht des Uhrglases + Milchsäure (g)	Gewichtsabnahme in g	Gewichtsabnahme in %
1	2	3	4	5
1	0	35,1658	—	—
2	4	33,0375	2,1283	12,57
3	22	32,5630	0,4745	15,37
4	25	32,5316	0,0314	15,56
5	29	32,4900	0,0416	15,81
6	32	32,4889	0,0011	15,81
7	35	32,4376	0,0513	16,11
8	137	31,5100	0,9276	21,60
9	178	31,3380	0,1720	22,61
	Sa. 178 Tage	—	3,8278 g	—

Tabelle 43.

Konzentrierte Milchsäure im Exsiccator über Phosphorpentoxyd.

Versuchsanordnung: Eine bestimmte Menge Milchsäure (91,0066 g) wurde in einer geräumigen Kristallisierschale (Gewicht der Schale = 78,5372 g) abgewogen und in den Exsiccator über Phosphorpentoxyd gestellt. Von Zeit zu Zeit wurde wiederum gewogen, die sich dabei ergebende Gewichtsabnahme enthält Spalte 4 in g und Spalte 5 in %. Am Anfang wie am Ende des Versuches (nach 177 Tagen) wurde eine Gehaltsbestimmung der Milchsäure nach D.A.B.V. ausgeführt (Spalte 6).

Nr.	Zeit des Abwiegens nach Tagen	Gewicht der Schale + Milchsäure (g)	Gewichtsabnahme in g	Gewichtsabnahme in %	Gehalt der angewandten Milchsäure in %: a) freie Säure b) Anhydride
1	2	3	4	5	6
1	0	169,5438	—	—	a = 73,02 % b = 16,65 %
2	21	160,7665	8,7773	9,65	—
3	24	160,1000	0,6665	10,38	—
4	28	159,3035	0,7965	11,25	—
5	31	158,9991	0,3044	11,59	—
6	34	158,3810	0,6181	12,27	—
7	136	153,3000	5,0810	17,85	—
8	177	152,4300	0,8700	18,81	a = 64,43 % b = 46,09 %
	Sa. 177 Tage	—	17,1138 g	—	—

Zieht man mit Hilfe dieses Ergebnisses die Bilanz dieses Versuches, so ergibt sich:

	Beginn des Versuches	nach 177 Tagen
Gewicht der Milchsäurelösung	91,0066 g	73,8928 g
Gewichtsverlust . . .	—	17,1138 g
Direkt titrierbare Säure	66,453 g $C_3H_6O_3$	47,609 g $C_3H_6O_3$
Nach Übersättigung (anhydrisierte Milchsäure)	15,152 g $C_3H_6O_3$	34,058 g $C_3H_6O_3$
Verminderung der direkt titrierbaren Säure = gebildete Anhydridmenge berechnet als Milchsäure ($C_3H_6O_3$) . .	—	18,844 g $C_3H_6O_3$

Die auf Seite 50 gegebenen Ausführungen lassen sich bei diesem Versuche nicht anwenden, da der Wasserverlust (17,1138 g) nicht zu trennen ist, d. h. man kann nicht sagen wie viel Lösungswasser und wie viel Anhydrisierungswasser fortgegangen ist.

Zusammenfassung.

Faßt man die Ergebnisse über das physikalisch-chemische Verhalten der Milchsäure in wässeriger Lösung zusammen, so ergibt sich:

1. Die hydrolytische Spaltung der Milchsäureanhydride in verdünnter wässeriger Lösung geht bei 0°, + 18° und + 25° nur langsam vor sich, nimmt aber mit steigender Temperatur zu und erfolgt bei 100° bedeutend schneller.
2. Die zur Isolierung des »Milchsäureanhydrids im engeren Sinne« unternommenen Versuche wurden an konzentrierter Milchsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Exsiccator über Phosphorpentoxyd, und durch Erhitzen auf 120° und 180° ausgeführt; die Anhydrisierung der Milchsäure geht bei höheren Temperaturen im Vergleich zu der gewöhnlichen Temperatur recht schnell vor sich.
3. Über die Natur des gebildeten Anhydrids läßt sich sagen, daß es ganz vorwiegend aus Lactylmilchsäure besteht, die Bildung von Milchsäureanhydrid dagegen auszuschließen ist.
4. Es wurde eine anhydridfreie Milchsäure hergestellt; dabei ergab sich, daß die von Ostwald angegebene Affinitätskonstante der Milchsäure nur für die anhydridfreie Säure Giltigkeit hat.

IV. Geschmack und Stärke der Säuren.

Im ersten Teil meiner Arbeit habe ich ausgeführt, daß der saure Geschmack des Weines in erster Linie durch die organischen Säuren bestimmt wird, und daß diese Säuren verschieden sauer schmecken. Daß ferner die Stärke des sauren Geschmacks nach Th. Paul und Ad. Günther weniger von der durch Titration festzustellenden Säuremenge abhängig ist, als vielmehr von dem Säuregrad, d. i. der Konzentration der Wasserstoff-Ionen. Die Stärke einer Säure richtet sich aber nach ihrem Dissociationsgrad, und so ergibt sich anscheinend ein enger Zusammenhang zwischen dem Dissociationsgrad einer Säure (dem Maßstab für ihre Spaltung in Kationen und Anionen) und ihrem sauren Geschmack. Doch liegen die Verhältnisse nicht so einfach und bergen noch manche Unklarheit in sich. Die folgenden Ausführungen, die teils anatomisch-physiologischer Art, teils physikalisch-chemischer Art sind, sollen daher einen kleinen Beitrag zur Klärung der Beziehungen zwischen dem sauren Geschmack und der Stärke der Säuren liefern. Vom anatomisch-physiologischen Standpunkte aus möchte ich zunächst einige Bemerkungen vorausschicken. Das Hauptorgan für den Geschmackssinn ist die Zungenschleimhaut, diese aber nicht in ganzer Ausdehnung, sondern nur in einem Teil des Zungenrückens und der Seitenränder; die untere Zungenfläche ist im allgemeinen gänzlich unbeteiligt. In zweiter Linie kommt der weiche Gaumen in Betracht. Diejenigen Stellen der Mundhöhlenschleimhaut, an welchen Geschmacksnerven endigen, zeigen eine knospenförmige Anordnung des Epithels (Deckzellenschicht); man nennt die Endknospen des Geschmacksorganes daher Geschmacksknospen. Geschmacksknospen finden sich im Epithel der Papillae circumvallatae (umwallte Papillen), der Papillae foliatae (Blätter-Papillen) und einiger Papillae fungiformes (pilzförmige Papillen) der Zunge, ferner im weichen Gaumen, am Zäpfchen und selbst am Kehldeckel! Der Vollständigkeit halber erwähne ich ferner die Papillae filiformes (fadenförmige Papillen); sie sind die zahlreichsten und kleinsten, sind über den ganzen Rücken der Vorderzunge ausgebreitet und verleihen ihm das sammetartige Aussehen; sie sind aber keine Geschmacksvermittler, sondern dienen dem Tastvermögen. Die Papillae fungiformes stehen zerstreut auf dem Rücken der vorderen Zungenabteilung und sind leicht durch ihre rötere Farbe und größere Breite zu erkennen; auch sie enthalten nur wenige Geschmacksknospen, im Säuglingsalter dagegen sehr viele, während beim

Erwachsenen die Hauptgeschmacksempfindung an den Papillae foliatae und circumvallatae vorhanden ist und nur wenig an der Zungenspitze. Die Papillae foliatae sind in Zweizahl vorhanden, eine rechts und eine links am hinteren Seitenrande der Zunge (gegen die Mandeln zu) und bestehen aus einer Anzahl, durch tiefere Einschnitte getrennter, faltenförmiger Erhebungen, d. i. aus Blättern der Schleimhaut; sie sind sehr reich an Geschmacksknospen.

Die Papillae circumvallatae sind die größten Zungenpapillen; es sind derer 7 bis 12 vorhanden. Sie sind angeordnet in Gestalt einer v-förmig geknickten Linie; die Spitze des v liegt vor dem Foramen caecum (hier mündete in fötaler Zeit der Ductus thyreoglossus, der zur Schilddrüsenanlage führte), der offene Winkel sieht nach vorn. Man kann sich jede dieser Papillen vorstellen unter der Form eines Kegels, welcher mit der Spitze nach unten und so tief in die Zunge versenkt ist, daß die Basis nur wenig höher liegt als die benachbarte Zungenoberfläche. Jede Papille ist von einem ringförmigen Graben umgeben. Im Grunde des Grabens münden die Ausführungsgänge zahlreicher seröser (eiweißhaltiges Sekret liefernder) Drüsen, die ihr Sekret in den Graben entleeren, um die Schmeckstoffe aufzunehmen, sie den nahen Geschmacksknospen zuzuführen und sie wieder aus dem Wallgraben zu entfernen (Spüldrüsen). — An den Seitenflächen der Papillen liegen in großer Menge, in regelmäßigen Abständen und in mehreren Reihen die Geschmacksknospen. Man unterscheidet an jeder Knospe eine Basis, eine Spitze und die Seitenfläche. Mit der Basis sitzen sie dem Bindegewebe unmittelbar auf; ihre Spitze liegt innerhalb einer Öffnung der oberflächlichen Epithelschicht und ist also der im Wallgraben befindlichen Flüssigkeit frei zugewendet.

Die Geschmacksknospen sowohl wie das zwischen den einzelnen Knospen gelegene Epithelgewebe sind reichlich mit Nervenfasern versorgt; in den Knospen steigen die Nervenfasern bis zur Knospenspitze auf und endigen hier frei, wie in der Epidermis der Haut, wie bei den einfach sensiblen Nerven. Der Hauptgeschmacksnerv ist der Glosso-pharyngeus (Zungenschlundkopf-Nerv), doch enthält auch der dritte Ast des Trigeminus (der dreigeteilte Nerv) in seinem Zungenast (Nervus lingualis) Geschmacksfasern.

Der Glosso-pharyngeus ist der Geschmacks- und Gefühlsnerv für den hinteren Teil des Zungenkörpers (Papillae circumvallatae foliatae, etc.) und der Zungenwurzel, der Nervus lingualis hat die gleiche Funktion für die Zungenspitze und den übrigen Teil des Zungenkörpers.

Das Wesen der Geschmacksempfindung ist noch recht unerforscht. Adäquate Reize, das sind Reize, auf die ein Organ besonders leicht anspricht, sind gewisse wasserlösliche Substanzen. Durch thermische und mechanische Reize werden die Geschmacksorgane nicht erregt, durch kaltes und heißes Wasser können sie vorübergehend gelähmt werden. Die Empfindlichkeit ist in den verschiedenen Teilen der Zunge verschieden; die Intensität der Geschmacksempfindung ist um so größer, je größer die gereizte Zungenoberfläche ist. Die Erregung der Geschmacksempfindung wird begünstigt durch Andrücken und Reiben der Speisen gegen die Zunge.

Es gibt vier Qualitäten der Geschmacksempfindung: 1. bitter, 2. sauer, 3. salzig und 4. süß; natürlich kommen auch Mischempfindungen zweier oder mehrerer Geschmacksqualitäten vor. Die Geschmacksempfindung wird oft begleitet von Tastempfindungen (»herber Geschmack«), und Geruchsempfindungen (»Geschmack des Weinbuketts«); auch der sogenannte »alkalische« und der »metallische« Geschmack sollen auf Geruchsempfindung beruhen.

Indem ich nun zu den Betrachtungen vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus übergehe, will ich eine Übersicht über die bisherigen wichtigsten Resultate in der Erforschung des sauren Geschmackes vorangehen lassen. Dieses Thema ist bereits mehrfach Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung gewesen und zwar besonders von Seiten der Amerikaner, wie Th. W. Richards, L. Kahlenberg, A. A. Noyes, J. H. Castle u. a. — Wie Richards[1]) in seiner Abhandlung: »Beziehung zwischen dem sauren Geschmack von Säuren und ihrem Dissociationsgrad« ausführt, hat er zunächst Geschmacksproben an sehr verdünnten Salzsäurelösungen, die bei diesen Konzentrationen als weitgehend dissociiert angenommen werden können, vorgenommen und die Grenze festgestellt, bei der eben noch ein saurer Geschmack wahrgenommen werden kann (»Schwellenwert« des sauren Geschmacks). Er fand diese Grenze bei einer ca. $\frac{n}{1000}$-HCl-Lösung, deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration ca. 1 mg-Ion $H^{\cdot}$ in in 1 Liter beträgt; für H_2SO_4, HNO_3 und BrH ergab sich ziemlich dasselbe. Da es möglich wäre, daß der saure Geschmack zum Teil durch die negativen Ionen bedingt sein könnte, hat Richards die sauren Schmeckflüssigkeiten mit Pottasche neutralisiert und dabei gefunden, daß die vorher deutlich sauer schmeckende Flüssigkeit vollständig geschmacklos wurde, Kalium- und Chlor-Ionen also keinen oder jedenfalls keinen sauren Geschmack besitzen, die $H^{\cdot}$-Ionen also die eigentlichen Träger des sauren Geschmackes sind. Richards vergleicht diese Resultate nun mit denen, die sich an weniger ionisierten Säuren (Weinsäure, Zitronensäure und Essigsäure) in der gleichen Verdünnung ($\frac{n}{1000}$) ergaben, danach

[1]) American Chemical Journal, 20, 121—126 (1898) und Journal of Physical Chemistry, 4, 207—211 (1900).

schmeckt Weinsäure in einer solchen Verdünnung etwas weniger sauer als eine entsprechende Lösung der Mineralsäuren, Zitronensäure noch weniger sauer und Essigsäure am wenigsten sauer. Er bemerkt dazu: »Während qualitativ diese Beobachtungen mit denen übereinstimmen, die wir erwarten sollten (nach der Dissociationstheorie), ist die quantitative Übereinstimmung weniger befriedigend. Essigsäure z. B. schien wenigstens eben so sauer zu schmecken wie Salzsäure von 1/3 $(\frac{n}{333})$ ihrer Konzentration, wohingegen bei einer Konzentration von $\frac{n}{333}$ Kohlrauschs Untersuchung über ihre elektrische Leitfähigkeit zeigt, daß nur ungefähr 1/14 der Säure dissociiert ist. Der Grund dieser Widersprüche ist nicht klar, wofern nicht der Geschmacksvorgang die dissociierten Teile der Säure verbraucht und so Raum für weitere Dissociation schafft, oder, wenn man annimmt, daß die undissociierte Säure einen Geschmack besitzt, der dem des H'-Ions ähnlich ist, nur schwächer.« Hatte Richards so die auffallende Tatsache festgestellt, daß schwache Säuren einen stärkeren sauren Geschmack besitzen als nach ihrem Ionisationsgrad zu erwarten wäre, so konnte L. Kahlenberg[1]) eine gleichartige Feststellung für den Geschmack saurer Salze machen. Kahlenberg hat die sauren Natriumsalze einiger zweibasischer organischer Säuren auf ihren sauren Geschmack hin erforscht und ist dabei zu dem Resultat gekommen, daß die Erklärung des sauren Geschmacks dieser Salzlösungen vom Standpunkte der Dissociationstheorie unbefriedigend ist. Die H'-Ionen können in diesem Falle den sauren Geschmack nicht verursachen, da ihrer zu wenige sind, die Natrium-Ionen schmecken, analog wie die Kalium-Ionen (Seite 54), nicht sauer; die zweiwertigen Anionen und die undissociierten Moleküle sind in den fraglichen Lösungen sehr gering an Zahl, und so müßte in diesem Fall, nach L. Kahlenberg, vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus, der saure Geschmack den einwertigen Anionen (im Falle einer einbasischen Säure ist diese Auslegung nicht möglich) zugeschrieben werden. Und es müßten so diese besonderen Anionen auf den Geschmackssinn eine Wirkung ausüben, die identisch derjenigen ist, die durch die Wasserstoff-Ionen hervorgebracht wird. Zusammenfassend geht aus diesen Darlegungen hervor, daß den sauren Geschmack starker Säuren in gehöriger Verdünnung, nach Kahlenbergs Meinung, nur die H'-Ionen hervorbringen, während bei schwachen Säuren und sauren Salzen wahrscheinlich die undissociierte Säure oder gar das Anion (?) eine Rolle spielen. An sich wäre die Mitwirkung verschiedener Faktoren, nicht allein von Ionen, beim Zustandekommen des sauren Geschmackes wohl denkbar; denn warum sollen die Geschmacksorgane nur auf Ionen reagieren? Man sieht, absolute Klarheit herrscht über die Urheber des sauren Geschmackes noch keineswegs, da scheinbar nicht in allen Fällen der aktuellen Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Ursache zugeschrieben werden kann; auch darüber nicht, wie man sich die physiologischen Vorgänge an den Geschmacksorganen vorstellen soll, die durch die H'-Ionen oder einen anderen Faktor hervorgerufen werden. Richards nimmt als das Wahrscheinlichste an, daß die saure Geschmacksempfindung von physikalisch-chemischen Eigenschaften der gelösten Substanzen abhängen muß, und daß zeitweilige chemische Veränderungen auf der Zungenoberfläche eine Reaktion der Geschmacksorgane auslösen. Richards erklärt, daß es zwei Wege gibt, auf denen eine Säure sauren Geschmack hervorbringen kann: entweder katalytisch oder durch direkte Vereinigung, er entscheidet sich für den letzteren und kommt so zu der bereits auf Seite 54 erwähnten Annahme, daß beim Geschmacksvorgang H'-Ionen verbraucht werden, und die dadurch hervorgerufene Störung im chemischen Gleichgewicht eine weitere Dissociation des undissociierten Säureanteils bedingt. Dies würde eine einigermaßen glaubwürdige Erklärung dafür sein, daß die schwachen, also wenig dissociierten Säuren, einen stärker sauren Geschmack besitzen können als die starken, weitgehend dissociierten, Mineralsäuren, die gewissermaßen keine Reserven an Wasserstoff-Ionen besitzen. Kahlenberg hingegen gibt folgende Erklärung: »Säuren und saure Salze haben alle denselben sauren Geschmack, und augenscheinlich muß diese Tatsache bedingt sein durch das, was diese Stoffe alle gemeinsam haben, nämlich die chemische Reaktionsfähigkeit, die sie besitzen vermöge des Wasserstoffs, den sie enthalten, und der ersetzbar ist durch ein Metall eines basischen Radikals. Je leichter dieser Wasserstoff unter den bestehenden Versuchsbedingungen ersetzt wird, desto reaktionsfähiger sind die Säuren, desto stärker ist ihr Geschmack.«

Bei den eigenen ausgeführten Untersuchungen über dieses Thema wurden in erster Linie Geschmacksprüfungen an Säuren und Salzen ausgeführt, die im Wein und in Lebensmitteln vorkommen; daneben wurden aber auch noch einige stärkere organische Säuren und einige Mineralsäuren zur Untersuchung herangezogen, um die Versuche auf eine möglichst breite Grundlage zu stellen und insbesondere einen Vergleich mit den sehr starken Mineralsäuren ausführen zu können. Untersucht wurden: Kohlensäure, Weinstein, Propionsäure, Buttersäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Monobromessigsäure, Monochloressigsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Um individuelle Einflüsse bei den Ge-

[1]) L. Kahlenberg, Beziehung zwischen dem Geschmack saurer Salze und ihrem Dissociationsgrad, Journal of Physical Chemistry, 3,33—37 (1899) und 4,533 bis 537 (1900).

schmacksproben auszuschließen, wurden diese stets unter Zuziehung einer größeren Zahl von Teilnehmern vorgenommen. An den Kostproben nahmen, außer mir, teil die Herren Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Theodor Paul, Dr. L. Grünhut, Prof. Dr. Wo. Ostwald, Geh. Rat Prof. Dr. Lindemann, Prof. Dr. Fischler, Prof. Dr. H. Wislicenus, Oberinspektor Dr. Hasterlik, Dr. Kickelhayn, Dr. Moß, Dr. Lüers, Dr. Röhm, Mündler, denen ich für ihre liebenswürdige Mühewaltung hiermit verbindlichst danke. Bei der Ausführung der Kostproben wurde ebenfalls die Methode der Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes angewendet, dabei wurde Sorge getragen, daß eine Beeinflussung oder Beeinträchtigung des Geschmacksempfindens der Teilnehmer durch äußere Umstände tunlichst vermieden wurde. Jeder Teilnehmer gab unbeeinflußt seine Wahrnehmungen zu Protokoll, und finden sich diese in den Tabellen 44 bis 58. Bei den Proben wurde mit Lösungen begonnen, die sehr schwache Wasserstoff-Ionen-Konzentration besaßen und die gesteigert wurde bis saurer Geschmack deutlich wahrnehmbar war. Außerdem wurden noch sogenannte »blinde Versuche« ausgeführt, die ich hier jedoch nicht wiedergegeben habe, da sich keine Unterschiede gegen die in den Tabellen 44 bis 58 enthaltenen Resultate ergaben. Wie aus den Tabellen ersichtlich, sind dort neben den Litrigkeiten (v) die $H^{\cdot}$-Konzentrationen der einzelnen Lösungen angegeben, die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen wurde nicht für jede Lösung einzeln bestimmt, sondern mit Hilfe der bekannten Dissociationskonstanten der betreffenden Säuren berechnet. Nach dem Massenwirkungsgesetz bestehen folgende Gleichungen:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\cdot v} = k \text{ und die weitere Beziehung}$$

$$\frac{\gamma}{v} = \text{g-Ion } H^{\cdot} \text{ in 1 Liter.}$$

Hierin bedeutet k die Affinitätskonstante der betreffenden Säure, γ den Dissociationsgrad und v die Zahl der Liter, in welchen 1 Mol des Stoffes gelöst ist. Löst man diese Gleichungen auf, so erhält man:

$$\gamma = \frac{k}{\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001 + k}$$

$$\text{und } v = \frac{\gamma}{\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001} = \frac{k}{(\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001)\,(\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001 + k)}$$

Es läßt sich also hieraus für jede gewünschte Wasserstoff-Ionen-Konzentration die zugehörige Litrigkeit der Lösung ermitteln und umgekehrt aus der Litrigkeit die Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Dabei wurde bei mehrbasischen Säuren nur auf die erste Dissociationskonstante Rücksicht genommen, für Kohlensäure die scheinbare Affinitätskonstante zu Grunde gelegt ($k = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$), die wahre Dissociationskonstante der Kohlensäure beträgt dagegen $5 \cdot 10^{-4}$. Letztere weicht also erheblich von der erwähnten scheinbaren Konstante ab. Das hängt damit zusammen, daß jene Konstante bisher unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Kohlensäure in wässeriger Lösung lediglich in den Zuständen H_2CO_3, HCO_3' und CO_3'' vorhanden sei, d. h. also in Gestalt der Molekeln der wahren Kohlensäure (des Hydrates H_2CO_3) und ihrer Ionen. Neuerdings ist A. Thiel und R. Strohecker der Nachweis gelungen, daß ein erheblicher Teil, mehr als 99 % der gelösten Menge, in wässeriger Lösung in Gestalt des Kohlendioxyds CO_2 enthalten ist, also in Form einer Verbindung, die keinen Säurecharakter mehr besitzt und keine Ionenspaltung erfährt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ermittelten die genannten Autoren den oben angegebenen Wert für die Dissociationskonstante, derselbe entspricht der Beziehung: $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = 5 \cdot 10^{-4}$, er ist das Maß der wahren Stärke der Kohlensäure, die sich hiernach als eine viel stärkere Säure erweist als man bisher annahm. Demgegenüber ist die scheinbare Konstante ein Ausdruck für die Beziehung, $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$, d. h. sie entspricht dem Verhältnis des Ionenproduktes zur Gesamtkonzentration der Kohlensäure, in Gestalt sowohl des Anhydrids als auch des ungespaltenen Hydrates[1]). Da letzteres auch für die Schmeckflüssigkeiten zutrifft, diese beiden Formen also gemeinschaftlich in ihnen vorhanden sind, so mußte bei den Berechnungen auch die scheinbare Affinitätskonstante zu Grunde gelegt werden.

Für Weinstein ist keine Affinitätskonstante bekannt, doch läßt sich, wenn man dieses saure Salz als einbasische Säure ansieht, eine solche aus den beiden Gleichungen für γ und v auf folgende Weise erhalten:

Für eine bei + 18° gesättigte Weinsteinlösung (4,903 g Weinstein in 1 Liter = 0,02606 molar) ist $[H^{\cdot}] = 0{,}244$ mg-Ion[2]), die Litrigkeit dieser Lösung $v = 38{,}38$. Setzt man diese Werte in die Gleichungen:

$$\gamma = \frac{k}{\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001 + k} \text{ und}$$

$$v = \frac{\gamma}{\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001} = \frac{k}{(\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001)\,(\text{Säuregrad} \cdot 0{,}001 + k)}$$

[1]) Diese Ausführungen über die Konstante der Kohlensäure sind entnommen aus: »Handbuch der Balneologie, Medizinische Klimatologie und Balneographie«, Bd. I, Kapitel II, Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme, von E. Hintz und L. Grünhut, Seite 144/145 (1916).

[2]) Th. Paul, in Zeitschr. f. Elektroch., Bd. 23, Seite 67, Tabelle 1 (1917).

ein, so erhalten wir:

$$38{,}38 = \frac{k}{(0{,}244 \cdot 0{,}001 + k)(0{,}244 \cdot 0{,}001)}$$

$$0{,}000244 \cdot 38{,}38 = \frac{k}{0{,}000244 + k}$$

$$(0{,}000244)^2 \cdot 38{,}38 + 0{,}000244 \cdot 38{,}38\,k = k$$

$$k = \frac{(0{,}000244)^2 \cdot 38{,}38}{1 - 0{,}000244 \cdot 38{,}38}$$

$$k = 2{,}31 \cdot 10^{-6}$$

Mit dieser Affinitätskonstante wurden die Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen der Schwellenlösungen für Weinstein berechnet. — Bei der Herstellung der verschiedenen Lösungen wurde von konzentrierten Säurelösungen meistens ($\frac{n}{1}$ oder $\frac{n}{10}$) ausgegangen, und die nötigen Verdünnungen mit Leitfähigkeitswasser, das vollständig geschmacklos war, hergestellt. Außerdem wurde besonderer Wert auf die Reinheit der verwendeten Präparate gelegt, und insbesondere das zur Herstellung der Kohlensäurelösungen dargestellte CO_2 vor dem Einleiten in Leitfähigkeitswasser durch Durchleiten durch Kaliumpermanganatlösung und ein Wattefilter gereinigt.

Der Gehalt der Ausgangslösungen wurde zur Kontrolle durch Titration ermittelt, bei der Kohlensäurelösung nach der Methode von I. Tillmanns und O. Heublein[1]).

Ich gebe jetzt zunächst die Versuchsprotokolle über die Geschmacksproben zur Bestimmung des Schwellenwertes des sauren Geschmackes (Tabellen 44 bis 58).

In Tabelle 59 findet sich eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse aus den Tabellen 44 bis 58; es ist in dieser Tabelle angegeben der Schwellenwert des sauren Geschmackes der betreffenden Säuren, deren Affinitätskonstante und die molare Konzentration (Millimol in 1 Liter) derselben.

Es läßt sich daraus erkennen, daß der Schwellenwert des sauren Geschmacks bei sehr verschiedenen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen liegt; für Kohlensäure z. B. bei 0,04 mg-Ion in 1 Liter, für Weinsäure bei 0,3 mg-Ion, für Salzsäure bei 1,0 mg-Ion und für Salpetersäure bei 1,2 mg-Ion in 1 Liter. Für Weinstein fanden wir 0,06 mg-Ion; es schmeckte also dieses saure Salz in einer Konzentration sauer, bei der die reine Säurelösung (Weinsäure) überhaupt nicht zu schmecken war; es können danach also die $H^{\cdot}$-Ionen nicht allein die Träger des sauren Geschmackes sein. Dies bestätigt, was schon Richards und Kahlenberg angaben, auch quantitativ ergab sich ausreichende Übereinstimmung mit den genannten Forschern: für Salzsäure stellt eine ca. $\frac{n}{1000}$-Lösung den Schwellenwert des sauren Geschmackes dar, für Essigsäure eine ca. $\frac{n}{333}$-Lösung, für letztere Säure fanden wir den Schwellenwert bei einer ca. $\frac{n}{400}$-Lösung. Da sonach die $H^{\cdot}$-Ionen nicht allein den sauren Geschmack bedingen, so müssen noch andere Faktoren dabei in Betracht kommen, und zwar könnten dies sein entweder die Anionen oder die undissociierte Säure oder aber Reaktionen, die eine Zustandsänderung der Säure herbeiführen. Ersteres ist, wie schon Richards und Kahlenberg wenigstens für Essigsäure und Salzsäure zeigten, ausgeschlossen. Die Mitwirkung der undissociierten Säure ist bei starken Säuren, wie z. B. Salzsäure, Salpetersäure nicht möglich, da diese in den in Betracht kommenden Verdünnungen als praktisch vollständig dissociiert angesehen werden können; es bleibt also die dritte Möglichkeit.

Zu einer Vorstellung dieser »Reaktionen« gelangen wir durch folgende Betrachtung: Die Versuche haben ergeben, daß, je schwächer die Säure, um so niedriger die $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration der Schwellenlösung ist; eine Ausnahme bilden nur Buttersäure, Milchsäure und Weinsäure. Weiterhin mußte jedoch trotz der niedrigen $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration bei den schwachen Säuren die molare Konzentration höher sein, um sauren Geschmack hervorzubringen, als die molare Konzentration, die bei den stärkeren und starken Säuren erforderlich war, um die $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration der Schwellenlösungen zu liefern. Dies trifft im großen und ganzen zu, wenn auch manche Ausnahmen bestehen (vgl. Tabelle 59, Spalte 5.) Man kann aus den Versuchsergebnissen ableiten, daß geringe aktuelle Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen zur Hervorbringung sauren Geschmackes ausreichen, wenn ihnen eine entsprechend hohe potentielle Wasserstoff-Ionen-Konzentration zur Seite steht. Es paßt dies gut zu der von Richards gegebenen Deutung. Man braucht nur anzunehmen, daß die, die Geschmacksorgane umgebende »Spülflüssigkeit« Salze einer sehr schwachen Säure enthält, deren Anionen die zugebrachten Wasserstoff-Ionen »wegfangen«, sodaß die Nachlieferung neuer aktueller $H^{\cdot}$-Ionen durch die vorhandenen potentiellen erforderlich wird. Für einen solchen Vorgang hat mir Herr Prof. Dr. Wo. Ostwald die Bezeichnung »konsumptive Wirkung« vorgeschlagen.

[1]) Über die Ausführung der Titration nach dieser Methode vgl. L. Grünhut, Trink- und Tafelwasser, in K. von Buchka, Das Lebensmittelgewerbe, Bd. III, (1918), S. 517/518.

Tabelle 44.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Kohlensäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Kohlensäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C; die Temperatur der Lösung in Spalte 6 betrug + 10° C.

1	2	3	4	5	6
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 748,5 [H·] = 0,02 mg-Ion	v = 188,6 [H·] = 0,04 mg-Ion	v = 84,0 [H·] = 0,06 mg-Ion	v = 61,8 [H·] = 0,07 mg-Ion	v = 37,4 [H·] = 0,09 mg-Ion
B.	nicht sauer, aber anders als Leitfähigkeitswasser (L.-F.-W.)	schwach säuerlich, Anfang	säuerlich, Prickeln auf der Zunge	deutlich sauer, Prickeln auf der Zunge stärker	deutlich sauer, Prickeln
G.	nicht sauer	beginnender saurer Geschmack	sehr ausgesprochen sauer, prickelnd	kräftig prickelnd, saurer Geschmack	angenehm säuerlich
L.	nicht sauer	schwach säuerlich	entschieden säuerlich	wenig mehr säuerlich	entschieden säuerlich
Mü.	nichts bemerkbar	ganz gering sauer	deutlich sauer und prickelnd	stärker sauer und stärker prickelnd	ziemlich stark sauer und stark prickelnd
O.	nicht sauer	beginnt säuerlich zu schmecken	säuerlich, beginnt zu prickeln	ebenso, Prickeln stärker	schön stark sauer
P.	Lackmus: — Geschmack: keinerlei saurer Geschmack	Lackmus: — Geschmack: sehr schwach säuerlich	Lackmus: ganz schwach sauer Geschmack: schwach säuerlich, Beginn des Prickelns	Lackmus: ganz schwach sauer Geschmack: schwach säuerlich	Lackmus: deutlicher sauer Geschmack: säuerlich

Tabelle 45.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Weinsteinlösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Weinsteinlösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol Weinstein gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 17,5° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Teilnehmer (Namen in Abkürzg.)	v = 18770 [H·]=0,01 mg-Ion	v = 5175 [H·]=0,02 mg-Ion	v = 1365 [H·]=0,04 mg-Ion	v = 618,3 [H·] 0,06 mg-Ion	v = 457,1 [H·] 0,07 mg-Ion	v = 277,7 [H·] 0,09 mg-Ion	v = 225,8 [H·] 0,1 mg-Ion	v = 101,3 [H·]=0,15 mg-Ion	v = 38,38 [H·]=0,244 mg-Ion
B.	geschmacklos	geschmacklos	geschmacklos	Spur säuerlich (Anfang)	schwach sauer	deutlich sauer, etwas adstringierend	ziemlich rein sauer	sehr deutlich sauer	kräftig sauer (unangenehm)
G.	kaum v. L.-F.-W. zu unterscheiden, etwas fremdartig, aber nicht sauer	nicht sauer	nicht sauer	beginnend prickelnde Säure	nicht anders als 5	deutlich sauer	im Antrunk deutlicher sauer als 7	sehr sauer	sehr stark sauer
H.	geschmacklos	geschmacklos	geschmacklos	beginnende Geschmacksempfindung	wie 5	deutlich sauer, zusammenziehend	ganz deutlich sauer, zusammenziehend	—	—
K.	geschmacklos	geschmacklos	geschmacklos	ganz schwach sauer	schwach sauer	deutlich sauer	ausgesprochen sauer	stark sauer	sehr stark sauer
Mo.	nichts	nichts	nichts	ganz schwach säuerlich; beginnend, Schwelle	merklich säuerlich	deutlich sauer (adstringierend)	stark sauer	unangenehm sauer	kaum trinkbar
Mü.	nichts bemerkbar	äußerst geringer Beigeschmack	säuerlich, deutlich	sauer	sauer	unangenehm sauer	unangenehm sauer	wie 8 und zusammenziehend	wie 9
O.	schmeckt frischer als L.-F.-W., aber nicht als sauer zu bezeichnen	wie 2	beginnt säuerlich zu werden (?)	schwach säuerlich, beißt etwas	deutlich säuerlich	sauer ausgesprochen	sauer, aber nicht viel stärker als 0,09 mg-Ion H·	intensiv sauer, ungenießbar	wie 9
P.	Lackmus: — Geschmack: —	Lackmus: — Geschmack: —	Lackmus: deutlich sauer. Geschmack: —	Lackmus: sehr deutlich sauer. Eben beginnender säuerl. Geschmack	ein wenig mehr säuerlich, aber gar nicht ausgesprochen	beginnender säuerlicher Geschmack deutlich	deutlich säuerlich, charakteristischer Geschmack der Weinsäure beginnt	sauer	stark sauer, ja sehr stark sauer
W.	nicht sauer	—	—	—	—	deutlich schwach sauer	deutlich sauer	—	—

Tabelle 46.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Propionsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Propionsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 1150	v = 305,0	v = 138,3	v = 78,8	v = 12,8
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion
B.	riecht deutlich; Geschmack nicht ausgesprochen deutlich; unangenehmer Beigeschmack	widerlicher Geruch; Geschmack säuerlich, mit ranzigem Beigeschmack	ekelhafter Geruch und säuerlicher Geschmack; stark ranzig	Geruch widerlich; Geschmack deutlich sauer; Beigeschmack nicht so unangenehm wie bei 4	ganz widerlich stark saurer Geschmack, ähnelt dem Essiggeschmack, starker Geruch
G.	schmeckt nicht sauer schwach ranzig	schmeckt säuerlich, unangenehm ranzig	sauer, übler Geruch und ranziger Geschmack	sauer, obstartig, ranzig wie Roquefortkäse, riecht stechend	stark sauer; deutlich essigartig, ranziger Geruch deutlich; Ranzigkeit im Geschmack geringer als bei 5
Mü.	geringer fremder Geschmack	schwach säuerlicher Geschmack, schwach unangenehmer Nachgeschmack	sauer und sehr unangenehmer Geruch	stärker sauer, der Essigsäure am nächsten	Essigsäure ähnlich, ziemlich stark saurer Geschmack
O.	schmeckt und riecht fade	schmeckt und riecht ranzig, schwach säuerlich	säuerlich, starker Nebengeschmack	sauer, starker Nebengeschmack	stark sauer, Estragon-Essiggeschmack
P.	Lackmus: ganz schwach sauer Geschmack: —	Lackmus: sehr deutlich sauer Geschmack: sehr schwach säuerlich, mit ranzigem Beigeschmack	säuerlich, ranzig	deutlich sauer, spezifisch	stark sauer, Essigsäure ähnlich

Tabelle 47.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Buttersäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Buttersäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H'] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 4615 [H'] = 0,05 mg-Ion	v = 1973 [H'] 0,08 mg-Ion	v = 1304 [H'] = 0,1 mg-Ion	v = 349,0 [H'] = 0,2 mg-Ion
B.	riecht schwach, kein saurer Geschmack	riecht schwach, sehr leicht säuerlich beim Antrunk	deutlich sauer, riecht und schmeckt wenig angenehm	recht sauer, kratzender Nachgeschmack, riecht stark
G.	schmeckt nicht sauer, süßlicher Nachgeschmack, Geruch	ganz schwach säuerlich	schmeckt merklich sauer, Roquefort-Nachgeschmack, Geruch	scharf sauer, süßlich, obstartig, wie Roquefort, starker Geruch
L.	nicht säuerlich, Nachgeschmack gering	etwas säuerlich, geringer Nachgeschmack	säuerlich, eigenartiger Geschmack	sauer, süßlicher Geschmack
Mü.	auch bei größeren Mengen nur etwas unangenehmer Geschmack, doch nicht sauer	nur bei größeren Mengen ein Schimmer von sauer an der Zungenspitze	deutlich sauer	stark sauer
O.	nicht sauer	schwach säuerlich	stark sauer, starker Beigeschmack	sehr stark sauer, gleichzeitig stark »aromatisch«
P.	Lackmus: schwach sauer Geschmack: keinerlei saurer Geschmack, süßlich	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: etwas säuerlich NB. Man hat sich an den Geschmack und Geruch schon gewöhnt.	Lackmus: stark sauer Geschmack: säuerlich	Lackmus: sehr stark sauer Geschmack: stark sauer

Tabelle 48.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Essigsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Essigsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 16° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Teilnehmer (Namen in Abkürzg.)	v = 1525	v = 813,8	v = 632,0	v = 505,1	v = 412,8	v = 188,7	v = 107,6	v = 69,50	v = 17,69
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,14 mg-Ion	[H·] = 0,16 mg-Ion	[H·] = 0,18 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 0,5 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack	nicht sauer	Spur säuerlich (Anfang)	sehr schwach säuerlich	schwach säuerlich	riecht, schwach sauer	riecht deutl. nach Essigsäure, deutlich sauer, eigenartiger Beigeschmack	Geruch wie vorher, kräftig sauer	starker Geruch, stechend saurer, unangenehmer Geschmack
G.	noch nicht sauer	fade, aber nicht sauer	wie 3	eben beginnend sauer	merklich sauer	ebenso wie 6, deutlicher Geruch	stärker sauer, kräftiger Geruch	unangenehm sauer	stechend sauer
H.	geschmacklos	—	—	—	Geschmacksbeginnend	schwach säuerlich	säuerlich nach Geruch und Geschmack	säuerlich nach Geschmack und Geruch	sauer, stechend
L.	ohne Geschmack	—	—	—	schwach säuerlich, mit etwas anderem Geschmack	säuerlich, frischerer Geschmack	stärker säuerlich, Geruch	sauer	stärker sauer, kratzt im Halse
Mo.	kein saurer Geschmack	nichts	Schwelle	deutlich säuerlich	angenehm säuerlich, merkbar	deutlich sauer	riecht deutlich essigsauer, stark saurer, adstringierender Geschmack	unangenehm sauer	stechend sauer, kaum genießbar
Mü.	kein fremder Geschmack bemerkbar	nicht sauer	nicht sauer	deutlich säuerlich	merkbar sauer, auch der charakteristische, essigsaure Beigeschmack	ziemlich stärker sauer	noch stärker	unangenehm sauer	ebenfalls
O.	nicht merklich sauer	nicht sauer	deutlicher Geschmack, aber Säuregeschmack fraglich	Schwelle, säuerlich	deutlich säuerlich, riecht	sauer, riecht stärker	stark sauer, riecht stark	stark sauer, ungenießbar	scheußlich sauer
P.	Lackmus: schwach sauer Geschmack: —	—	—	—	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: sehr schwach säuerl.	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: schwach säuerlich	säuerlich, deutlicher Geruch	deutlich sauer	stark sauer

Tabelle 49.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Bernsteinsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Bernsteinsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 3994	v = 1248	v = 603,0	v = 356,3	v = 166,3
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 0,6 mg-Ion
B.	fad	Spur säuerlich beim Antrunk, kein besonderer Nachgeschmack	säuerlich, mit unangenehmem Nachgeschmack	deutlich sauer, jämmerlicher Nachgeschmack	deutlich sauer, scheußlicher, kratzender, alaunartiger Nachgeschmack
G.	schwacher, prickelnder Nachgeschmack, jedoch nicht als sauer kenntlich	im Antrunk geringer säuerlicher Geschmack	deutlich als sauer kenntlich, starker unangenehmer Nachgeschmack	sehr deutlich sauer, starker, schlechter Nachgeschmack	sehr ausgesprochen sauer, sehr starker, schlechter Nachgeschmack
L.	kaum säuerlich	wie 2 Nachgeschmack gering	wie 3 Nachgeschmack stärker	sauer, Nachgeschmack stark	stärker sauer, fauliger Nachgeschmack
Mü.	nichts bemerkbar	säuerlich, besonders auch Nachgeschmack bemerkbar	sauer, mit unangenehmem Beigeschmack	ekelhaft und sauer	wie 5
O.	schwach säuerlich	säuerlich	sauer, starker Nachgeschmack	riecht bereits, sauer, sehr intensiver Nachgeschmack	sehr sauer, ekelhaft
P.	Lackmus: schwach sauer Geschmack: kein Unterschied von H_2O	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: Anklang an säuerlich, mit widerwärtig. Nachgeschmack	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: schwach säuerlich mit widerwärtigem Nachgeschmack	deutlich sauer, greulicher, sehr anhaltender Nachgeschmack	sauer, zusammenziehender Geschmack

Tabelle 50.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für anhydridfreie Milchsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen, anhydridfreien Milchsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 17,5° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 5798	v = 2042	v = 1050	v = 641,3	v = 432,6	v = 311,7	v = 235,3	v = 183,9	v = 121,3	v = 49,64
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 0,5 mg-Ion	[H·] = 0,6 mg-Ion	[H·] = 0,7 mg-Ion	[H·] = 0,8 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion	[H·] = 1,6 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack	Geschmack vorhanden, doch nicht sauer	wie 3	sehr schwach säuerlich bei größeren Mengen	in großem Schluck sehr leicht säuerlich	säuerlich, an den Zungenrändern und in der Mandelgegend besonders deutlich	schwach sauer	deutlich sauer	kräftig sauer, schon etwas zu stark	unangenehm sauer
G.	schmeckt nicht sauer	schmeckt nicht sauer, hat aber einen spezifischen Geschmack	wie 3	schmeckt nicht sauer, aber weit wohlschmeckender als reines Wasser	nicht sauer, Geschmack als ob blankes Metall auf der Zunge wäre	eben merklich sauer; Nachgeschmack wie bei 6	deutlicher sauer	angenehme, reine Säure	sehr kräftig sauer	ungenießbar sauer
Mü.	kein Unterschied gegen Wasser	gegen Wasser ein ganz geringer fremder Geschmack	fremder Geschmack stärker,[1] vorübergehend ganz schwach säureartig	schwach säureartig	stärker säureartig	stärker säureartig, mit spezifisch saurem Geschmack	gut sauer	stärker sauer	unangenehm sauer	noch unangenehmer sauer
O.	nicht sauer	Geschmack anders als Leitfähigkeitswasser, aber noch nicht sauer	noch immer nicht sauer	noch immer nicht sauer	säuerlich? »galvanischer« Geschmack	an den Zungenrändern und in der Mandelgegend unverkennbar säuerlich	säuerlich	sauer	stark sauer	ungenießbar sauer
P.	Lackmus: — Geschmack: —	Lackmus: ganz schwach sauer Geschmack: keine Säure bemerkbar	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: keine Säure bemerkbar, wie 3	Lackmus: sehr deutlich sauer Geschmack: nicht säuerlich	Anklang an säuerlich	schwach säuerlich	etwas säuerlich	säuerlich	sehr deutlich sauer	sehr kräftig sauer

Tabelle 51.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Ameisensäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Ameisensäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 6816	v = 2585	v = 1388	v = 871,3	v = 176,3
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack wahrnehmbar	ganz schwach säuerlich	deutlich säuerlich	deutlich sauer	kräftig sauer
G.	kein saurer Geschmack	ganz geringe Spur von saurem Geschmack	schwacher, saurer Geschmack	deutlich sauer	sehr deutlich sauer
Mü.	kein Unterschied gegen Wasser	wie Nr. 2	äußerst schwacher, säureartiger Geschmack, bei großem Schluck	schwach sauer	deutlich sauer bei kleinem Schluck
O.	kein saurer Geschmack	fade, sauer?	deutlich säuerlich	sauer	deutlich sauer
P.	Lackmus: neutral Geschmack: —	Lackmus: neutral Geschmack: kein merklicher Unterschied von H_2O	Lackmus: schwach sauer Geschmack: schwach säuerlich	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: stärker säuerlich	deutlich sauer

Tabelle 52.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Äpfelsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Äpfelsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.
Temperatur der Lösungen: + 17° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 7980	v = 1894	v = 1242	v = 882,8	v = 661,7	v = 515,3	v = 283,1	v = 123,7
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,3 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 0,5 mg-Ion	[H·] = 0,6 mg-Ion	[H·] = 0,7 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion	[H·] = 1,6 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack, fad	ganz schwach säuerlich (Anfang)	schwach säuerlich, an den Zungenrändern deutlicher als 3	deutlich säuerlich	sauer	deutlich sauer	kräftig sauer	sehr stark sauer, fast ungenießbar
G.	schmeckt nicht sauer	frischerer Geschmack als 2, aber nicht sauer	nicht sauer	nicht sauer oder doch nur ganz schwach saurer Nachgeschmack	deutlich sauer, namentlich an der Zungenspitze	noch deutlicher sauer	unangenehm sauer	sehr sauer
K.	rein, ohne Beigeschmack	kräftiger	ganz schwach säuerlich im Antrunk	schwach säuerlich	deutlich sauer	sauer	deutlich sauer	stark sauer
Mo.	angenehmer frisch schmeckend, (als L.-F.-Wasser)	kompakter, ganz schwach sauer	wenig Unterschied gegen 0,3 mg-Ion	schwach sauer	sauer, auffallend	wie 0,6 mg-Ion	stark sauer	unangenehm beleidigend sauer
Mü.	unterscheidet sich von L.-F.-Wasser nur durch etwas schaleren Geschmack	schwach sauer, am unteren, vorderen Rand der Zunge	deutlicher sauer, am unteren, vorderen Rand der Zunge	auf der Zunge nur schwach säuerlich, unter der Zunge unangenehm sauer	auch auf der Zunge stärker sauer	etwas stärker sauer	stark sauer	unangenehm sauer
O.	schmeckt fade, aber nicht sauer	schwach säuerlich	schwach säuerlich, deutlicher als 0,3 mg-Ion	deutlich säuerlich, Unterschied zu 0,4 mg-Ion nicht erheblich	sauer	sehr sauer	stark sauer	schauderhaft sauer
P.	Lackmus: neutral Geschmack: nicht sauer	Lackmus: deutl. sauer Geschmack: kein säuerlich. Geschmack wahrnehmbar, aber voller als H_2O	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: kein säuerlicher Geschmack	Anflug von Säuerlichkeit	deutlich säuerlicher Geschmack	noch saurer	stark sauer	noch stärker sauer

Tabelle 53.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Zitronensäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Zitronensäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.
Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6	7
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 8913 [H·] = 0,1 mg-Ion	v = 2440 [H·] = 0,3 mg-Ion	v = 1242 [H·] = 0,5 mg-Ion	v = 770,7 [H·] = 0,7 mg-Ion	v = 450,5 [H·] = 1,0 mg-Ion	v = 211,7 [H·] = 1,6 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack	nichts zu schmecken	sehr schwach säuerlich	deutlich säuerlich	deutlich sauer, erinnert etwas an HCl, ganz anders als Essigsäure	kräftig sauer, doch nicht unangenehm
G.	geschmacklos	schmeckt nicht sauer	ganz schwach säuerlich	deutlich sauer	sehr deutlich sauer, salzsäureartig	deutlich sauer
Mü.	kein Unterschied gegen Wasser	wie 2	ganz schwach sauer	sauer	stark sauer, der Salzsäure ähnlich	stärker sauer, aber nicht unangenehm
O.	nicht sauer	nicht sauer	schwach säuerlich	sauer	deutlich sauer, ähnelt der Salzsäure, keine Ähnlichkeit mit Essigsäure	stark, aber nicht unangenehm sauer
P.	Lackmus: Spur säuerlich Geschmack: —	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: —	Lackmus: sauer Geschmack: kaum merklich säuerlich	säuerlich	deutlich sauer, mit Essigsäure keine Ähnlichkeit	sehr deutlich, aber nicht unangenehm sauer

Tabelle 54.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Weinsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Weinsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6	7
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 9065 [H·] = 0,1 mg-Ion	v = 4184 [H·] = 0,2 mg-Ion	v = 2546 [H·] = 0,3 mg-Ion	v = 1770 [H·] = 0,4 mg-Ion	v = 1320 [H·] = 0,5 mg-Ion	v = 492,3 [H·] = 1,0 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack wahrzunehmen	ganz minimal säuerlich (?)	schwach säuerlich, in großen Mengen eben merkbar	deutlich säuerlich in größerer Menge, besonders an der Zungenspitze beim Hineinhalten in die Flüssigkeit	deutlich säuerlich	kräftig sauer
G.	kein saurer Geschmack	kein saurer Geschmack	kein saurer Geschmack, beim großen Schluck eben merklich	schmeckt sauer, namentlich auf der Zungenspitze	ausgesprochen sauer	unangenehm sauer
Mü.	kein Unterschied gegen Wasser (L.-F.-W.)	kein Unterschied gegen Wasser	äußerst schwacher, säureartiger Geschmack bei großem Schluck	wie bei 4, nur etwas stärker	schwach säuerlich	ziemlich stark sauer
O.	kein saurer Geschmack, kein Geruch	Spur sauer, gerade an der Grenze, bei großem Schluck	etwa ebenso wie 3; ganz schwach sauer bei großem Schluck	dasselbe wie 3 und 4, nicht merklich saurer	deutlich sauer	sehr saurer Geschmack
P.	Lackmus: neutral Geschmack: kein Unterschied vom Wasser	Lackmus: schwach sauer Geschmack: kein merklicher Unterschied vom Wasser	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: kein merklicher Unterschied vom Wasser	Lackmus: sauer Geschmack: beginnend säuerlich an der Zungenspitze	deutlich säuerlich	deutlich sauer

Tabelle 55.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Monobromessigsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Monobromessigsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 15,5° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Teilnehmer (Namen in Abkürzg.)	v = 9324	v = 4367	v = 1939	v = 1468	v = 1162	v = 947,7	v = 791,3	v = 579,8
	[H·] = 0,1 mg-Ion	[H·] = 0,2 mg-Ion	[H·] = 0,4 mg-Ion	[H·] = 0,5 mg-Ion	[H·] = 0,6 mg-Ion	[H·] = 0,7 mg-Ion	[H·] = 0,8 mg-Ion	[H·] = 1,0 mg-Ion
B.	nicht sauer	nicht sauer	äußerst schwach sauer (?)	äußerst schwach sauer, unangenehmer Beigeschmack	schwach säuerlich, adstringierender Beigeschmack	schwach säuerlich, beißender Beigeschmack	deutlich säuerlich, bes. beim Andrücken an den Gaumen	deutlich sauer, Geruch
G.	nicht sauer	nicht sauer, fremd	wie 3	im Antrunk beginnender ganz schwach., eigenartiger unangenehmer Geschmack	nicht anders	spurenhafte Andeutung sauren Geschmackes	als sauer kenntlich	der Nebengeschmack wird immer stärker und deckt die Säure noch immer stark zu
K.	geschmacklos	geschmacklos	äußerst schwach sauer	ganz schwach sauer	schwach sauer	sauer	sauer	deutlich sauer
L.	nicht sauer	nicht sauer	nicht sauer	säuerlich	kein Unterschied gegen 5	mehr säuerlich	kein Unterschied gegen 7	wie 8 Nebengeschmack stärker
Mo.	nichts	nichts	hauchartig säuerlich	säuerlich, unangenehmer Beigeschmack	wie 5	sauer	sauer	deutlich sauer
Mü.	nichts bemerkbar	wie 2	schwach säuerlich	etwas stärker säuerlich	wie 5	deutlich säuerlich	stärker säuerlich	wie 8
O.	nichts	anders, aber nicht sauer	brennt, aber nicht sauer	wie 4	beißt, schmeckt sehr unangenehm, aber noch immer nicht deutlich sauer	beginnt schwach säuerlich	schwach säuerlich	Nebengeschmack überaus stark, schwach säuerlich
P.	Lackmus: ganz schwach sauer Geschmack: nicht säuerlich	Lackmus: schwach sauer Geschmack: —	Lackmus: schwach sauer Geschmack: —	Geschmack: —	schwacher Eigengeschmack	beginnend säuerlich	ganz schwach säuerlich	wie 8

Tabelle 56.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Monochloressigsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Monochloressigsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 15,5° C.

1	2	3	4
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 1512	v = 984,0	v = 702,0
	[H·] = 0,5 mg-Ion	[H·] = 0,7 mg-Ion	[H·] = 0,9 mg-Ion
B.	nicht sauer	ganz schwach säuerlich	schwach säuerlich, ziemlich deutlich
G.	nicht sauer	nicht sauer	schwach säuerlich
K.	geschmacklos	minimal sauer	sauer
L.	etwas säuerlich	kein Unterschied	entschieden säuerlich
Mo.	nichts	anfangend säuerlich	sauer
Mü.	ganz schwach säuerlich,	stärker säuerlich	noch stärker säuerlich
O.	nichts	schwach säuerlich, beginnt	säuerlich
P.	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: —	Geschmack: —	schwach säuerlich

Tabelle 57.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Salzsäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Salzsäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H·] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.
Temperatur der Lösungen: + 17° C.

1	2	3	4	5	6	7	8
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 2000 [H·] = 0,5 mg-Ion	v = 1250 [H·] = 0,8 mg-Ion	v = 1000 [H·] = 1,0 mg-Ion	v = 833 [H·] = 1,2 mg-Ion	v = 667 [H·] = 1,5 mg-Ion	v = 500 [H·] = 2,0 mg-Ion	v = 333 [H·] = 3,0 mg-Ion
B.	nicht sauer, nichts zu schmecken	nicht deutlich festzustellen, Spur säuerlich	sehr schwach säuerlich	wie 4, etwas deutlicher, vor allem in großem Schluck	säuerlich	schwach sauer	stark sauer
G.	nicht sauer	noch nicht sauer	sehr schwach sauer	schmeckt sauer	schmeckt sauer	sauer, merklich deutlicher als zuvor	kräftig sauer
K.	rein	ganz schwach säuerlich beim Antrunk	schwach säuerlich	schwach säuerlich	deutlich sauer	sauer	stark sauer
Mo.	Beim ersten Antrunk angenehm erfrischend	nur im Antrunk ganz geringer säuerlicher Hauch	säuerlich	sauer	wie 5	deutlich sauer	sehr stark sauer
Mü.	mit einem Schimmer von sauer am unteren Rande der Zunge	am äußeren Rande der Zunge deutlich sauer, auch auf der Zunge sauer	deutlich sauer auch auf der Zunge	wie 4	wie 5	etwas stärker	stark sauer
O.	nicht sauer, reiner Geschmack	schwach säuerlich	schwach säuerlich, wenig stärker als 3	säuerlich	schwach sauer	sauer	stark sauer
P.	Lackmus: merklich sauer Geschmack: keinerlei säuerlicher Geschmack bemerkbar	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: kein säuerlicher Geschmack	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: ganz schwach säuerlich	Lackmus: stark saure Reaktion Geschmack: ganz schwach säuerlich	schwach säuerlich	schwach sauer	deutlich sauer

Tabelle 58.

Bestimmung des »Schwellenwertes« des sauren Geschmackes für Salpetersäurelösungen.

Die Geschmacksproben wurden an wässerigen Salpetersäurelösungen vorgenommen, deren Wasserstoffionen-Konzentration ([H] = mg-Ion in 1 Liter Lösung) und Litrigkeit (v = Anzahl der Liter, in denen 1 Mol der Säure gelöst ist) bekannt waren.

Temperatur der Lösungen: + 18° C.

1	2	3	4	5	6	7	8
Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	v = 2000	v = 1250	v = 1000	v = 833	v = 667	v = 500	v = 333
	[H] = 0,5 mg-Ion	[H] = 0,8 mg-Ion	[H] = 1,0 mg-Ion	[H] = 1,2 mg-Ion	[H] = 1,5 mg-Ion	[H] = 2,0 mg-Ion	[H] = 3,0 mg-Ion
B.	kein saurer Geschmack	Spur säuerlich, bes. beim Andrücken an den Gaumen	gegen 3 geringer Unterschied	leicht säuerlich	säuerlich, besonders beim Antrunk	schwach sauer, besonders an den Zungenrändern	sauer
G.	schmeckt nicht sauer	wie 2	nicht mit Sicherheit als sauer zu erkennen	eigenartiger Geschmack, aber nicht als sauer zu erkennen	beginnender, aber doch schon ziemlich kenntlicher saurer Geschmack	kein Unterschied gegen 6	um ein geringes deutlicher sauer als 7
L.	wie reines Wasser	hat etwas Geschmack	wenig verschieden von 3	wie 4	wie 5	schwach säuerlich	wie 7
Mü.	nichts bemerkbar	bei großer Menge an der Zungenspitze ein Schimmer von Säuerlichkeit	schwach säuerlich	nur wenig stärker säuerlich	gut merkbar sauer	bei größerem Schluck unangenehm sauer	unangenehm sauer
O.	nicht sauer	nicht sauer	beginnt säuerlich zu werden, beißender Nebengeschmack	nicht merklich deutlicher säuerlich, aber beißender Geschmack stärker	nicht anders als 5	deutlich säuerlich, im Nachgeschmack stärker	schwach sauer, beißt dazu an der Zunge
P.	Lackmus: schwach sauer Geschmack: von H_2O nicht zu unterscheiden	Lackmus: deutlich sauer Geschmack: wie 2	Anklang an säuerlich	wie 4	Lackmus: sehr deutlich sauer Geschmack: Beginn der Säuerlichkeit	Beginn der Säuerlichkeit	säuerlich

Tabelle 59.

Affinitätskonstante und Schwellenwert des sauren Geschmackes bei verschiedenen Säuren.

Nr.	Name der Säure	Affinitäts-konstante: $k \cdot 10^5$	Schwellenwert des sauren Geschmackes:	
			Säuregrad (mg-Ion H^+ in 1 Liter)	Molare Konzentration der Säure (Millimol in 1 Liter)
1	2	3	4	5
1	Kohlensäure	0,0304	0,04	5,30
2	Weinstein	0,231	0,06	1,62
3	Propionsäure	1,3	0,2	3,28
4	Buttersäure	1,5	0,08	0,51
5	Essigsäure	1,8	0,2	2,42
6	Bernsteinsäure	6,65	0,2	0,80
7	Milchsäure	13,8	0,5	2,31
8	Ameisensäure	21,4	0,3	0,74
9	Äpfelsäure	39,5	0,4	0,81
10	Zitronensäure	82	0,5	0,81
11	Weinsäure	97	0,3	0,39
12	Monobromessigsäure	138	0,7	1,06
13	Monochloressigsäure	155	0,8	1,21
14	Salzsäure	∞	1,0	1,00
15	Salpetersäure	∞	1,2	1,20

Zur Nachprüfung des auf Seite 57 entwickelten Gedankenganges wurden Versuche an Säurelösungen von gleicher potentieller H^+-Ionen-Konzentration, aber stark herabgesetzter aktueller H^+-Ionen-Konzentration ausgeführt, das sind Mischungen von Säuren mit gleichionigen Salzen. Solche Lösungen sind von S. P. L. Sörensen als »Puffergemische« bezeichnet worden. Untersuchte Puffergemische von Essigsäure, Milchsäure, Monochloressigsäure und Kohlensäure waren so zusammengesetzt, daß sie die gleiche potentielle H^+-Ionen-Konzentration (also Litrigkeit) hatten, wie die Schwellenlösungen, die als solche bei den vorhergehenden Versuchen erkannt worden waren, daneben aber wechselnde Mengen des Kaliumsalzes der betreffenden Säuren enthielten. Die erstgenannten 3 Säure-Puffergemische wurden durch partielle Neutralisation mit Kalilauge, das Kohlensäure-Puffergemisch durch Mischung von CO_2-Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung hergestellt.

Die Berechnung des Säuregrades solcher Puffergemische ergibt sich, z. B. für Essigsäure, folgendermaßen:

Bezeichnet man die Konzentration der Gesamt-Essigsäure mit $e = \frac{1}{v_1}$, die des Kaliumsalzes mit $s = \frac{1}{n \cdot v_1}$, (wobei n die Menge des neutralisierten Säureanteils bedeutet), so ist $(e-s) = \frac{1}{v_1} - \frac{1}{nv_1} = \frac{n-1}{nv_1}$ die Konzentration der freien Essigsäure. Ist ferner der Dissociationsgrad der Essigsäure im Puffergemisch $= \gamma$, so erhalten wir:

$$[H^+] = \frac{\gamma (n-1)}{nv_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

$$[C_2H_3O_2'] = \frac{\gamma (n-1)}{nv_1} + \frac{1}{nv_1} = \frac{1+\gamma (n-1)}{nv_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

$$[C_2H_4O_2] = \frac{1}{v_1} - \frac{1+\gamma (n-1)}{nv_1} = \frac{(1-\gamma)(n-1)}{nv_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [C_2H_3O_2']}{[C_2H_4O_2]} = \frac{\gamma (n-1)\ [1+\gamma (n-1)]}{nv_1 (1-\gamma)(n-1)} = \frac{\gamma [1+\gamma (n-1)]}{nv_1 (1-\gamma)} = k \quad \ldots\ldots \quad (36)$$

Setzt man in (33) $[H^{\cdot}] = s \cdot 10^{-3}$, so ergibt sich:

$$\gamma = \frac{nv_1 \, s \cdot 10^{-3}}{n-1}.$$

Dies eingesetzt in (36) ergibt:

$$k = \frac{nv_1 \, s \cdot 10^{-3}\,(1 + nv_1 \, s \cdot 10^{-3})}{(n-1) \cdot nv_1\left(1 - \frac{nv_1 \, s \cdot 10^{-3}}{n-1}\right)} \quad \frac{s \cdot 10^{-3}\,(1 + nv_1 \, s \cdot 10^{-3})}{(n-1-nv_1 \, s \cdot 10^{-3})}$$

$$k\,(n-1) - knv_1 \, s \cdot 10^{-3} = s \cdot 10^{-3} + nv_1 \, s^2 \cdot 10^{-6}$$

$$nv_1 \cdot (k + s \cdot 10^{-3}) \cdot s \cdot 10^{-3} = k\,(n-1) - s \cdot 10^{-3}$$

$$v_1 = \frac{k\,(n-1) - s \cdot 10^{-3}}{n\,(k + s \cdot 10^{-3}) \cdot s \cdot 10^{-3}}$$

$$v_1 = \frac{k\,(n-1) \cdot 10^{6} - s \cdot 10^{3}}{n\,(k \cdot 10^{3} + s) \cdot s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (37)$$

$$s = -10^{3}\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{2nv_1}\right) + 10^{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{2nv_1}\right)^2 + \frac{k\,(n-1)}{nv_1}} \quad \ldots\ldots\ldots (38)$$

Näheres über die Zusammensetzung der Puffergemische ist aus den Tabellen 60 bis 63 ersichtlich.

Tabelle 60.

Verminderung des Säuregrades (der H'-Ionen-Konzentration) in »Puffergemischen« (Essigsäure + Kaliumacetat) von gleichem Gehalt an titrierbarer Säure.

Nr.	Gehalt der Lösungen an: Essigsäure Molekulargewicht = 60,0			Kaliumacetat Molekulargewicht = 98,12			$\frac{\eta_2}{\eta_1} = n$	Säuregrad
	$1000\ \eta_1$	v_1	%	$1000\ \eta_2$	v_2	%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,00242	412,8	0,0145	0,00121	826,45	0,0119	$\frac{1}{2}$	0,035
2	0,00242	412,8	0,0145	0,000605	1652,9	0,0059	$\frac{1}{4}$	0,064
3	0,00242	412,8	0,0145	0,000101	9901,0	0,00099	$\frac{1}{24}$	0,158
4	0,00242	412,8	0,0145	0,000049	20408,0	0,000048	$\frac{1}{49}$	0,178
5	0,00242	412,8	0,0145	0,000024	41667,0	0,000024	$\frac{1}{99}$	0,189
6	0,00242	412,8	0,0145	0	0	0	0	0,2

Erklärung der Bezeichnungen:

$1000\ \eta_1$ . . = Mol Essigsäure in 1 Liter.
$v_1 = \frac{1}{1000\ \eta_1}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Essigsäure gelöst ist.
$1000\ \eta_2$ . . = Mol Kaliumacetat in 1 Liter.
$v_2 = \frac{1}{1000\ \eta_2}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Kaliumacetat gelöst ist.
% . . . . = Prozentgehalt der Lösungen an Essigsäure, bzw. Kaliumacetat = g in 100 ccm.
$\frac{\eta_1}{\eta_2} = n$ . . = gibt das Verhältnis zwischen neutralisierter und freier Säure an.
Säuregrad . . = mg-Ion H' in 1 Liter Lösung.

Tabelle 61.

Verminderung des Säuregrades (der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration) in »Puffergemischen« (Milchsäure + Kaliumlaktat) von gleichem Gehalt an titrierbarer Säure.

Nr.	Gehalt der Lösungen an: Milchsäure Molekulargewicht = 90,0			Kaliumlaktat Molekulargewicht = 128,09			$\frac{\eta_2}{\eta_1} = n$	Säuregrad
	$1000\ \eta_1$	v_1	%	$1000\ \eta_2$	v_2	%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,00321	311,7	0,0289	0,00161	621,12	0,0206	$\frac{1}{2}$	0,225
2	0,00321	311,7	0,0289	0,00080	1246,1	0,0103	$\frac{1}{4}$	0,345
3	0,00321	311,7	0,0289	0,000134	7477,0	0,0017	$\frac{1}{24}$	0,543
4	0,00321	311,7	0,0289	0	0	0	0	0,6

Erklärung der Bezeichnungen:

$1000\ \eta_1$ . . = Mol Milchsäure in 1 Liter.

$v_1 = \frac{1}{1000\ \eta_1}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Milchsäure gelöst ist.

$1000\ \eta_2$ . . = Mol Kaliumlaktat in 1 Liter.

$v_2 = \frac{1}{1000\ \eta_2}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Kaliumlaktat gelöst ist.

% . . . . = Prozentgehalt der Lösungen an Milchsäure, bzw. Kaliumlaktat = g in 100 ccm.

$\frac{\eta_2}{\eta_1} = n$ . . = gibt das Verhältnis zwischen neutralisierter und freier Säure an.

Säuregrad . . = mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter Lösung.

Tabelle 62.

Verminderung des Säuregrades (der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration) in »Puffergemischen« (Monochloressigsäure + Kalium-Monochloracetat) von gleichem Gehalt an titrierbarer Säure.

Nr.	Gehalt der Lösungen an: Monochloressigsäure Molekulargewicht = 94,49			Kalium-Monochloracetat Molekulargewicht = 132,58			$\frac{\eta_2}{\eta_1} = n$	Säuregrad
	$1000\ \eta_1$	v_1	%	$1000\ \eta_2$	v_2	%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,00121	824,3	0,0115	0,00242	412,8	0,0321	$\frac{1}{0,5}$	0,427
2	0,00121	824,3	0,0115	0,00121	824,3	0,0161	$\frac{1}{1}$	0,565
3	0,00121	824,3	0,0115	0,00030	3305,8	0,0040	$\frac{1}{4}$	0,788
4	0,00121	824,3	0,0115	0	0	0	0	0,8

Erklärung der Bezeichnungen:

$1000\ \eta_1$ . . = Mol Monochloressigsäure in 1 Liter.

$v_1 = \frac{1}{1000\ \eta_1}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Monochloressigsäure gelöst ist.

$1000\ \eta_2$ . . = Mol Kalium-Monochloracetat in 1 Liter.

$v_2 = \frac{1}{1000\ \eta_2}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Kalium-Monochloracetat gelöst ist.

% . . . . = Prozentgehalt der Lösungen an Monochloressigsäure, bzw. Kalium-Monochloracetat = g in 100 ccm.

$\frac{\eta_2}{\eta_1} = n$ . . = gibt das Verhältnis zwischen neutralisierter und freier Säure an.

Säuregrad . . = mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter Lösung.

Tabelle 63.

Verminderung des Säuregrades (der H'-Ionen Konzentration) in »Puffergemischen« (Kohlensäure + Kaliumbicarbonat) von gleichem Gehalt an titrierbarer Säure.

Nr.	Gehalt der Lösungen an: Kohlensäure Molekulargewicht = 44,0			Kaliumbicarbonat Molekulargewicht = 100,10			$\frac{\eta_2}{\eta_1}$ = n	Säuregrad
	1000 η_1	v_1	%	1000 η_2	v_2	%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,00827	120,9	0,0364	0,03	33,33	0,30	$\frac{1}{0,27}$	0,000084
2	0,00827	120,9	0,0364	0,015	66,67	0,15	$\frac{1}{0,55}$	0,00017
3	0,00827	120,9	0,0364	0,0075	133,33	0,075	$\frac{1}{1,10}$	0,00034
4	0,00827	120,9	0,0364	0,003	333,3	0,030	$\frac{1}{2,76}$	0,00084
5	0,00827	120,9	0,0364	0,00025	4000	0,0025	$\frac{1}{33}$	0,010
6	0,00827	120,9	0,0364	0	0	0	0	0,05

Erklärung der Bezeichnungen:

1000 η_1 . . = Mol Kohlensäure in 1 Liter.

$v_1 = \frac{1}{1000\ \eta_1}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Kohlensäure gelöst ist.

1000 η_2 . . = Mol Kaliumbicarbonat in 1 Liter.

$v_2 = \frac{1}{1000\ \eta_2}$ = Zahl der Liter, in denen 1 Mol Kaliumbicarbonat gelöst ist.

% . . . . = Prozentgehalt der Lösungen an Kohlensäure, bzw. Kaliumbicarbonat, = g in 100 ccm.

$\frac{\eta_2}{\eta_1}$ = n . . = gibt das Verhältnis zwischen neutralisierter und freier Säure an.

Säuregrad . . = mg-Ion H' in 1 Liter Lösung.

Bei sämtlichen Gemischen bleibt, wie erwähnt, die potentielle H'-Ionen-Konzentration für die betreffende Säure gleich (vgl. Spalte 3 dieser Tabellen), während die aktuelle H'-Ionen-Konzentration (Spalte 9) stark zurückgedrängt wird; für Essigsäure z. B. von 0,2 mg-Ion bis auf 0,035 mg-Ion in 1 Liter. Bei den mit diesen Puffergemischen angestellten Kostproben war den Teilnehmern die Aufgabe gestellt, die verschiedenen Puffergemische der jeweiligen Säure nach der Stärke ihres sauren Geschmackes zu ordnen; Tabelle 64 enthält das Ergebnis dieser Probe.

Wie daraus ersichtlich, wurde wohl eine Einordnung gegeben, die jedoch keine Gleichmäßigkeit aufwies, und in der Tat erklärten auch die Teilnehmer, daß sämtliche Lösungen sehr schwer zu unterscheiden seien; höchstens bei den Kohlensäurelösungen ließ sich für die höheren aktuellen H'-Ionen-Konzentrationen eine gewisse gleichmäßige Reihenfolge geben. Die verschiedenen Lösungen schmeckten also trotz ihrer verschiedenartigen sehr abweichenden aktuellen H'-Ionen-Konzentration alle praktisch gleich sauer. Dies ist ein Beweis für die Abhängigkeit des sauren Geschmackes von der potentiellen H'-Ionen-Konzentration, die ja in jeder Versuchsreihe die gleiche war. Eine weitere Bestätigung hierfür lieferte ein Schmeckversuch an einer Essigsäure-Pufferlösung, die zehnmal so viel Essigsäure und auch zehnmal soviel Kaliumacetat enthielt, wie die Pufferlösung 1 der Tabelle 60 (also 0,0242 g Mol Essigsäure und 0,0121 g-Mol Kaliumacetat in 1 Liter); sie hatte daher die zehnfache potentielle H'-Ionen-Konzentration, aber den gleichen Säuregrad (also aktuelle Wasserstoff-Ionen-Konzentration) von 0,035 mg-Ion in 1 Liter. Diese Lösung schmeckte viel saurer als jene Lösung 1 der Tabelle 60, ja sie wurde als ungenießbar sauer bezeichnet.

Die Kostproben an den Kohlensäure-Puffergemischen wurden noch zu dem besonderen Zwecke unternommen, um vielleicht weiteren Aufschluß über die »konsumptive Wirkung« zu erhalten. Sie mußte bedingt sein durch ein Salz einer Säure, die nicht stärker sein konnte als die schwächste der untersuchten, denn nur ein solches Salz wäre imstande H'-Ionen wegzufangen, und so muß man wohl an Carbonate oder Hydrocarbonate denken. Man könnte nun annehmen, daß, wenn die »Spülflüssigkeit« mit einer Pufferlösung in Berührung kommt, deren Konzentration

Tabelle 64.

Diese Tabelle gibt eine Übersicht über die Geschmacksprobe an den in den Tabellen 59 bis 62 verzeichneten Puffergemischen von Essigsäure, Milchsäure, Monochloressigsäure und Kohlensäure mit ihren gleichionigen Salzen. Es war die Aufgabe gestellt, die Puffergemische nach der Stärke ihres sauren Geschmackes einzuordnen und zwar, von der saursten Lösung angefangen, in abnehmender Reihenfolge.

Die Zahlen sind identisch mit der Numerierung der einzelnen Puffergemische (Tabellen 59 bis 62, Spalte 1).

Temperatur der Lösungen: + 15,5° C.

Teilnehmer (Namen in Abkürzung)	I. Puffergemische: Essigsäure + Kaliumacetat (vergl. Tabelle 59)						II. Puffergemische: Milchsäure + Kaliumlaktat (vergl. Tabelle 60)				III. Puffergemische: Monochloressigsäure + Kalium Monochloracetat (vergl. Tabelle 61)				IV. Puffergemische: Kohlensäure + Kaliumbicarbonat (vergl. Tabelle 62)						Bemerkungen
B.	6	4	3	5	2	1	3	4	1	2	4	2	3	1	6	5	4	ziemlich gleich sauer 3	1	2	Die unter I, II und III gegebene Reihenfolge der gekosteten Lösungen konnte von den Teilnehmern nicht mit absoluter Sicherheit angegeben werden, vielmehr wurden sämtliche Lösungen als ziemlich gleich sauer schmeckend bezeichnet. Nur bei den in Spalte IV verzeichneten Kohlensäure-Puffergemischen war eine gewisse Reihenfolge etwas sicherer festzustellen; jedenfalls wurden sie von der überwiegenden Zahl der Teilnehmer alle noch als sauer bezeichnet, wenngleich die letzten nicht mit voller Sicherheit.
F.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5	4	3	1	2	
G.	2	6	5	3	4	1	3	4	1	2	2	4	1	3	6	2	5	4	3	nicht mehr sauer 1	
H.	1	4	3	2	6	5	1	4	3	2	2	4	1	3	1	6	alle übrigen gleich, aber sauer				
K.	6	1	4	5	3	2	1	2	3	4	3	1	2	4	—	—	—	—	—	—	
Lü.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	4	2	3	5	1	
Mo.	6	4	5	1	2	3	2	4	1	3	2	4	1	3	(3, 5, 1 kein Unterschied, aber sauer)						
Mü.	4	6	2	3	1	5	1	3	2	4	3	4	2	1	6	5	4 alle übrigen gleich, aber sauer				
O.	3	1	4	2	6	5	3	2	4	1	3	1	4	2	6	2	4	3	5	1	
P.	2	5	4	3	1	6	4	2	3	1	3	1	2	4	6	4	5	3	1	2	
R.	6	1	4	3	2	5	3	4	2	1	3	2	4	1	(3, 1, 2 nicht mehr sauer, laugig)						
															6	5	alle übrigen gleich, aber sauer				
															—	—	—	—	—	—	

an Hydrocarbonat (?) diejenige der Spülflüssigkeit übersteigt, die Konzentration der letzteren an diesem Salz erhöht wird; dadurch müßte die im Puffergemisch enthaltene freie Säure eine höhere potentielle H'-Ionen-Konzentration besitzen, um sauren Geschmack hervorzubringen, da H'-Ionen durch die konzentriertere Spülflüssigkeit in erhöhtem Maße weggefangen werden. Umgekehrt, wenn die Spülflüssigkeit mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, die ihr in Bezug auf die Konzentration von Hydrocarbonat (?) nachsteht, wäre nur eine geringere potentielle H'-Ionen-Konzentration der Säure erforderlich, da ja keine H'-Ionen dann weggefangen, sondern im Gegenteil frei werden. Man hätte also erwarten können, daß unter den Pufferlösungen sich eine finden würde, die in ihrem Verhalten eine Abgrenzung dieser beiden Möglichkeiten darstellte; eine solche »Grenzlösung« hat sich aber nicht finden lassen.

Zusammenfassung.

1. Für Salzsäure und Essigsäure ergaben sich Schwellenwerte, die mit den früher von anderer Seite festgestellten gut übereinstimmten. Insbesondere wurde bestätigt, daß Lösungen der schwachen Essigsäure schon bei einer viel geringeren H'-Ionen-Konzentration sauer schmecken als solche der starken Salzsäure.

2. Ein gleiches Verhalten wie Essigsäure zeigten auch die anderen untersuchten schwachen Säuren.

3. Die aktuelle H'-Ionen-Konzentration ist für die Ursache des sauren Geschmackes nicht in erster Linie ausschlaggebend, sondern die potentielle H'-Ionen-Konzentration ist von viel größerer Bedeutung.

4. Die gefundenen Ergebnisse ordnen sich in die Vorstellung von einer »konsumptiven Wirkung« ein, die durch die in der »Spülflüssigkeit« enthaltenen Anionen schwacher Säuren auf die H'-Ionen der dargebotenen Schmeckflüssigkeiten ausgeübt wird.

Berichtigung.

1. Auf Seite 19 muß es nach Gleichung (24) heißen:
   Aus Gleichung (20) folgt:

$$w' + w'' - w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right) - s - w \quad \ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

$$w = s - w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right)$$

   Danach lautet Gleichung (17):

$$h \cdot w' = k_1 \cdot s - k_1 \cdot w'\left(1 + \frac{k_2}{h}\right)$$

$$\left[h + \left(1 + \frac{k_2}{h}\right) \cdot k_1\right] \cdot w' \quad k_1 \cdot s \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

   Nun folgt aus Gleichung (24):

$$w' \quad \frac{h + d \quad \frac{k_m}{h + k_m} \cdot M}{1 + 2\frac{k_2}{h}}$$

   Setzt man diesen Wert für w' in Gleichung (26) ein, so erhält man: . . . . .

2. Seite 22, Zeile 4 von oben, lies:
   . . . ., was zweifellos auf die Anwesenheit von Monokaliummalat in der Lösung zurückzuführen ist, das in Wasser leicht löslich und . . . . .

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 3
1. Begriff des Säuregrades des Weines 3
2. Frühere Versuche über das Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat 4
3. Zweck der vorliegenden Arbeit 4

II. Gleichgewichtsversuche zwischen Weinsäure, Aepfelsäure und Milchsäure mit Dikaliumtartrat . . 5
a) Versuchsanordnung 5
1. Präparate und Apparate 5
2. Beschreibung eines Versuches 6
b) Versuchsergebnisse 6
1. Weinsäure (3‰) in wässeriger Lösung 6
2. Dieselbe in wässerig-alkoholischer Lösung (80 g Aethylalkohol in 1 Liter) 14
3. Weinsäure (3‰ + Aepfelsäure (6,2533‰) in wässeriger Lösung 17
4. Dieselben in wässerig-alkoholischer Lösung 22
5. Weinsäure (3‰) + Milchsäure (4,2‰) in wässeriger Lösung 24
6. Dieselben in wässerig-alkoholischer Lösung 29
7. Weinsäure (3‰) + Aepfelsäure (3,1266 ‰) + Milchsäure (2,1 ‰) in wässeriger Lösung . . . 29
8. Dieselben in wässerig-alkoholischer Lösung 31
9. Aepfelsäure (4,467‰) + Milchsäure (3‰) in wässeriger Lösung 34
10. Dieselben in wässerig-alkoholischer Lösung 37
c) Zusammenfassung 37

III. Das physikalisch-chemische Verhalten von Milchsäure in wässeriger Lösung 38
Theoretische Betrachtungen über die Anhydride der Milchsäure 38
Herstellung einer anhydridfreien Milchsäure 38
Leitfähigkeitsmessungen an anhydridfreier und anhydrischer Milchsäure 39
Hydrolytische Spaltung der Milchsäureanhydride in rein wässeriger Lösung bei + 100° 40
Dieselbe bei 0°, + 18° und + 25° 41
Hydrolytische Spaltung der Milchsäureanhydride bei + 18° nach vorheriger Neutralisierung der titrierbaren Säure mit Kalilauge 47
Anhydrisierung von konzentrierter Milchsäure durch Erhitzen auf + 120° und + 180° 47
Anhydrisierung bei gewöhnlicher Temperatur in Exsiccator 51
Zusammenfassung 53

IV. Geschmack und Stärke der Säuren 53
Anatomisch-physiologische Vorbemerkungen über die Geschmacksorgane des Menschen 53
Frühere Untersuchungen über den sauren Geschmack von Säuren 54
Eigene Untersuchungen über die Beziehungen zwischen sauerem Geschmack und Stärke einer Anzahl von Säuren 55
Geschmacksproben an reinen Säurelösungen 55
Dasselbe an »Puffergemischen« 73
Zusammenfassung 78

LEBENSLAUF.

Am 19. Juli 1892 wurde ich, Ernst Bohnen, zu Berlin geboren. Der erste Unterricht wurde mir im elterlichen Hause durch einen Privatlehrer erteilt, sodann besuchte ich zunächst das Realprogymnasium zu Biebrich am Rhein, das ich nach einigen Jahren mit dem Königl. Realgymnasium zu Wiesbaden vertauschte. Dort bestand ich im März 1911 das Abiturientenexamen und bezog im Oktober 1911 die Universität Heidelberg, um Chemie zu studieren. Im Sommer 1912 wandte ich mich jedoch dem Studium der Zahnheilkunde zu und bestand im August 1913 in Heidelberg das zahnärztliche Physikum. Im Sommer 1914 ging ich zur Universität München und legte dort mit Erfolg im März 1916 das zahnärztliche Staatsexamen ab. Danach widmete ich mich, neben weiteren naturwissenschaftlichen Studien, speziell wieder dem Studium der Chemie und legte im Wintersemester 1916/17 das anorganische, im Wintersemester 1917/18 das organische Verbandsexamen ab.